

明細書

光硬化性転写シート、これを用いた光情報記録媒体の製造方法、
及び光情報記録媒体

5 1. 技術分野

本発明は、DVD (Digital Versatile Disc) 、CD (Compact Disc) 等の大容量の文字、音声、動画像等の情報をデジタル信号として記録された及び／又は記録可能な光情報記録媒体、その製造方法及びこれらに有利に使用される光硬化性転写シートに関する。

10

2. 背景技術

デジタル信号として表面にピット形成された記録済み光情報記録媒体として、オーディオ用CD、CD-ROMが広く使用されているが、最近、動画像と記録も可能な両面にピット記録がなされたDVDが、CDの次世代記録媒体として注目され、徐々に使用されるようになってきている。またピット及びグループが形成されたユーザが記録可能なCD-R、CD-RW、DVD-R、DVD-RW等も注目されている。

両面に記録層を持つDVDには、例えば、図9に示すようにそれぞれ片面に信号ビットを形成した2枚の透明樹脂基板1、2の該信号ビット形成面にそれぞれ反射層1a、2aを形成し、これら反射層1a、2aを互いに対面させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した両面読み出し方式のもの、及び、図10に示すように、それぞれ片面に信号ビットを形成した基板1、2において、一方の基板1の信号ビット面に半透明反射層1bを形成すると共に、他方の基板2の信号ビット面に反射層2aを形成し、これら半透明反射層1bと反射層2aとを対向させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した片面読み出し方式のものとが知られている。

両面読み出しDVDの製造は、従来、一般に前記信号ピットの凹凸が雄雌反対

の凹凸を有するスタンパを用いて、ポリカーボネート樹脂を溶融し、射出成形することにより表面に凹凸を有する透明樹脂基板を作製し、この凹凸表面にアルミニウム等の金属をスパッタリング等により蒸着することによって反射層を形成し、この反射層が形成された透明樹脂基板 2枚を反射層を対向させて接着剤で貼り合 5 わせることにより行われていた。

2002年2月10日に次世代光ディスクの統一規格「ブルーレイ・ディスク(Blu-ray Disc)」が提案された。主な仕様は、記録容量：23.3／25／27 GB、レーザ波長：405 nm(青紫色レーザ)、レンズ開口数(N/A)：0.85、ディスク直径：120 mm、ディスク厚：1.2 mm、トラックピッチ：0. 10 32 μ m等である。

上記のようにブルーレイ・ディスクでは、溝の幅が狭く、且つピットも小さくなっている。このため読み取りレーザのスポットを小さく絞る必要があるが、スポットを小さくするとディスクの傾きによる影響を大きく受けるようになり、再生しようとするDVDがわずかに曲がっていても再生できなくなる。このような不利を補うため、基板の厚さを薄くし、またレーザ照射側のピット上のカバー層の厚さを0.1 mm程度にすることが考えられている。 15

日経エレクトロニクス(NIKKEI ELECTRONICS)、2001.11.5号の68頁に上記要求に合うDVDの製造方法が記載されている。図11を参照しながら説明する。凹凸表面に反射層(又は記録層)6aを有するディスク基板(1.1mm) 20 4aのその反射層上に紫外線硬化樹脂5Aを塗布により設け、凹凸表面に反射層(又は記録層)を有するポリカーボネート製スタンパ4bの上に紫外線硬化樹脂5Bを塗布により設ける。次いで、基板を表裏反転させて、基板とスタンパを貼り付け、スタンパ側から紫外線を照射して紫外線硬化樹脂樹脂5A及び5Bを硬化させる。紫外線硬化樹脂5Bの層からスタンパ4bを除去し、その凹凸面に反射層(又は記録層)6bを形成し、その上にカバー層(厚さ0.1 mm程度)7を形成する。 25

上記の方法において、ディスク基板及びスタンパの表面には、塗布により紫外

線硬化樹脂が設けられ、さらにその後基板を表裏反転させて、スタンパと貼り付けている。このように塗布及び反転の複雑な工程を行う必要があり、また反転して基板とスタンパを貼り付けする際、粘チョウな紫外線硬化樹脂同士の接触の際に気泡の発生等の不利があり、良好な貼り付けを行うことができないとの問題がある。さらに、上記紫外線硬化樹脂は硬化時に収縮が大きく、得られる媒体の反り等の変形が目立つとの問題もある。

上記問題点が改良可能なD V D等の光情報記録媒体の製造方法が、WO 03/032305 A1に開示されている。ここには、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを用いた製造方法が記載されている。即ち、上記紫外線硬化性樹脂の代わりに、固体状の上記光硬化性転写シートを用いて、スタンパに押圧することにより凹凸面を転写して上記問題点が回避できる。

3. 発明の開示

しかしながら、上記光硬化性転写シートは、常温でも押圧により基板やスタンパの凹凸面を転写することができるため、この転写シートをロール状に製造したり、ロール状で保存した際、光硬化性転写層の成分がにじみ出す場合があることが明らかとなった。即ち、上記光硬化性転写シートは、一般に軟化しやすい光硬化性転写層の両側を剥離シートで挟んだ構造を有しているが、実際の製造において、例えばこの光硬化性転写層と剥離シートを同一幅で長尺状シート（以下、フルエッジともいう）のロールとした場合、光硬化性転写層の成分がロールの側面にしみ出し、製造装置、作業員等を汚染する場合があり、これにより作業性が低下するとの問題が発生することが明らかとなった。さらには、ロールを貯蔵している間に、その荷重によりシートの厚さが変化する等の問題も発生する。

これらを防止する目的で、光硬化性転写層に接着する剥離シートの幅を転写層より大きくした長尺状シート（このような構造のシートを、以下ドライエッジとも言う）をロールにしたもの用いて作業を行う方法が考えられる。しかしながら

ら、このような方法を用いても、作業性はやや向上するものの、前記貯蔵中のシート厚の変動を抑えることはできない。

従って、本発明の第1の側面は、DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、作業性に優れた光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

また、本発明の第1の側面は、DVD等の厚さが薄く、高容量の薄い光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、長尺状シートのロールの状態でも、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動も起こさない光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

さらに、本発明の第1の側面は、上記光硬化性転写シートを用いて光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

また、本発明の第1の側面は、上記製造方法により得られる厚さの薄い光情報記録媒体を提供することをその目的とする。

また、現在、実用化されている上記のようなDVDの貼り合わせ型の光ディスクは、一般に、高反射層にアルミニウム化合物を用い、半透明（低）反射層に金を用いている。半透明反射層は高反射層に比べレーザを透過させなければならなければならぬため、薄膜化しなければならず安定な化合物の代表である金が用いられてきた。しかしながら、金は高価な材料であるため、半透明反射層の材料はシリコン化合物、銀化合物へと移行してきている。

また、現在、記録容量をさらに向上させるために前記ブルーレイ・ディスク等に使用される青色レーザの検討が進んでいる。赤色レーザ等の高波長レーザ（波長：CD=780 nm、DVD=635 nm）の場合は半透明反射層が金、シリコン又は銀化合物であっても赤色レーザの透過性は問題なかったが、青色レーザの400 nm付近の低波長光に対する透過性を考慮すると、半透明反射層の材料として使用できるのは銀、銀合金或いは銀化合物が有効であることが確認されている。しかしながら、銀化合物は金化合物よりも腐食を受けやすく、不安定である。

る。銀化合物の半透明反射層を使用した貼り合わせディスクでは、金を半透明反射層とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の耐久性が得られず、未だ耐久性において満足できる接着剤が提供されていない。

上記問題を解決するために、特開2002-146241号公報には、銀又は5 その合金からなる薄膜に接する硬化膜を形成するための紫外線硬化型樹脂組成物として、特定のチオール化合物を含む樹脂組成物が提案されている。この特定のチオールを用いることにより銀化合物の腐食を防止し、耐久性の良好な光ディスクを得ることができるとしている。

上記公報に記載の光ディスクでは、酸化防止剤として特定のチオール化合物を10 1質量%前後使用する必要がある。しかしながら、このような化合物を添加することにより、耐久性は若干改善するものの、銀反射層に形成するチオール化合物を含む保護被膜は強度において満足なものではなく、充分な耐久性を得ることができない。即ち、通常の紫外線硬化型オリゴマー、アクリレートモノマー、及び光重合開始剤からなる紫外線硬化型樹脂組成物に上記特定のチオール化合物等の15 酸化防止剤を添加しても耐久性が充分に得られ難い場合が多い。

一方、反射層及び半透明反射層は、その保護及び他の層との接着のために、光硬化性の樹脂組成物を接着して製造されることが一般的である。この光硬化性樹脂組成物は、銀合金等からなる層との接着力の向上のために、一般にリン酸メタクリレートを樹脂全体に対して1000 ppm以上含有する。この技術は、例え20 ば特開2002-256228号公報に記載されている。このリン酸メタクリレートを含有しない場合には、銀合金等からなる層との接着力が不十分となり、製造工程でスタンパからの剥離時に、しばしば銀合金等からなる層から、この保護層・接着層が剥離しやすくなり、製造が困難となることが知られている。

リン酸メタクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物を用いる上記従来技術においては、湿熱環境下で反射層及び半透明反射層を接着する層（接着層、場合により保護層）がリンの存在によって黄変するという問題がある。これにより反射率が低下するために、結果として光情報記録媒体の耐久性を低下させていた。

光ディスクの多層化のために積層する半透明反射層においては、半透明の特性のために特に薄膜化しなければならず、この影響は顕著である。

従って、本発明の第2の側面は、耐久性に優れた、銀又は銀合金の反射層を有する光情報記録媒体を提供することもその目的とする。

5 また、本発明の第2の側面は、上記光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性組成物を提供することをその目的とする。

さらに、本発明の第2の側面は、上記光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

さらにまた、本発明の第2の側面は、上記光情報記録媒体の製造方法を提供す
10 ることをその目的とする。

本発明は、

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

15 光硬化性転写層が、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力 50 Pa、120 秒間の条件で、時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

20 (但し、a が実数を表し、b が 0.10～0.55 (特に 0.53) の範囲にある) を満足することを特徴とする光硬化性転写シート①にある。これは特に本発明の第1の側面の目的に適うものである。

上記光硬化性転写シート①において、反応性ポリマーのガラス転移温度が 20 °C 以下 (特に 15 °C～-10 °C) であること、反応性ポリマーの数平均分子量が 10000～300000 であること、また重量平均分子量が 10000～30000 であることが好ましい。転写性、作業性の点から好ましい。

反応性ポリマーが、光重合性官能基を 1～50 モル% 含むことが適當な硬化性、硬化被膜強度を得る上で好ましい。光重合性官能基が、(メタ) アクリロイル基

であることが、硬化性の点で好ましい。光硬化性組成物が、光重合開始剤を0.1～10質量%含むことが適当な硬化性を得る上で好ましい。光硬化性転写シートの厚さが1～1200μm（特に5～300μm）であることが、転写性、作業性の点から好ましい。

5 光硬化性転写シートは380～420nmの波長領域（好ましくは380～600nm、特に380～800nmの波長領域）の光透過率が70%以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性転写シートの硬化収縮率が8%以下であることが好ましい。

10 以上の好ましい態様は、以下の全ての光硬化性転写シート②～⑧においても共通のものである。

上記光硬化性転写シート①における反応性ポリマーは、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーであり、且つ反応性ポリマーを含む光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物を含んでいることが好ましい。このような官能基を有する化合物を含む光硬化性転写シートは、反応性ポリマーの活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物とを反応させる（一般に、塗布後、常温24時間後）ことにより、転写層が僅かに架橋し、これにより転写層のしみ出し、厚さ変動が有効に防止される。この架橋により上記クリープ試験における特性を容易に得ることができる。この光硬化性転写シート①において、活性水素を有する官能基は、一般にヒドキシル基である。また活性水素を有する官能基と反応性を有する基がイソシアネート基であることが好ましい。イソシアネート基は、ヒドロキシル基等と常温での硬化が可能であり、作業性が良好である。活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物が、光硬化性組成物中に0.2～2質量%の範囲で含まれていることが好ましい。転写層のしみ出しを防止するために適当な架橋がもたらされる。この場合、基板やスタンパの凹凸の良好な転写性も維持される。また、反応性ポリマーが、活性

水素を有する官能基を0.1～10モル%含んでいることが好ましい。転写層のしみ出しを防止する程度の適当な架橋が得られる。

あるいは、本発明の光硬化性転写シート①においては、光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ（SP値）が8.50以上の粘着性付与剤を含んでいること、光硬化性組成物が平均粒径が300nm以下の透明微粒子を含んでいることが好ましい。

また、光硬化性転写層における、周波数1Hz、0.01Hz及び100Hzにおける貯蔵弾性率が、25℃において、それぞれ $1 \times 10^3 \sim 9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、及び $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。

また、光硬化性組成物は、置換基を有するフェノール化合物を0.01～0.3質量%含有していることが好ましい。

また、光硬化性組成物の硬化層表面の水接触角が60度以上であることが好ましい。

光硬化性組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を10～220ppm含有していることが好ましい。

本発明は、

活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート②；

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ（SP値）が8.50以上の粘着性付与剤を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート③；

光重合性官能基を有する反応性ポリマー及び平均粒径が300nm以下の透明微粒子を含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を

有する光硬化性転写シート④；

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなり、且つ周波数1Hz、0.01Hz及び100Hzにおける貯蔵弾性率が、25°Cにおいて、それぞれ $1 \times 10^3 \sim 9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、及び $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下である光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート⑤；にもある。

以上の光硬化性転写シート②～⑤は、本発明の特に第1の側面の目的に適うものである。

光硬化性転写シート②の好適態様は、転写シート①で述べたとおりである。

光硬化性転写シート③の好適態様としては、まず粘着性付与剤(tackifier)のSP値が9.50以下、特に9.00以下であることである。反応性ポリマー、所望により使用される反応性希釈剤との相溶性が良好で、転写層に適度な粘性及び粘着性(例えば転写層と剥離シートとの接着性の向上)を効率良く(即ち少量で)付与することができ、転写層の前記浸みだし、厚さ変動を抑制することができる。

粘着性付与剤としては、軟化点が90～135°C、ガラス転移点が45～65°Cの範囲にあることが好ましい。また粘着性付与剤の数平均分子量又は重量平均分子量が600～800の範囲にあることが好ましい。

粘着性付与剤が、一般にロジン誘導体又はテルペン系樹脂である。

前記光硬化性転写シート④の好適態様としては、まず透明微粒子が、シリカ、二酸化チタン及びポリメチルメタクリレートから選択される少なくとも1種の微粒子であることであり、特にシリカ微粒子が好ましい。透明微粒子は、一般に光硬化性組成物中に0.5～20質量%の範囲で含まれる。また透明微粒子の平均粒径は、1～300nmの範囲、1～200nmの範囲が好ましい。これらの態様は、しみ出し、シート厚の変動を抑えながら、透明性を維持するのに特に有利である。

前記光硬化性転写シート⑤の好適態様としては、まず光硬化性組成物は、一般にさらに、分子量が1000以下の、光重合性官能基を有する可塑化反応性希釈剤を含んでいることである。この可塑化反応性希釈剤の量は光硬化性組成物の総

量に対して固形分で 10 質量%以上 (特に 20 質量%以上、特に 25 質量%以上 ; 上限は 40 質量%が好ましい) 含むことが好ましい。光重合性官能基を有する可塑化反応性希釈剤は、一般に (好ましくは直鎖の) アルカンジオールのジ (メタ) アクリレートであり、アルカンジオールの炭素原子数が 3 ~ 10 個であることが

5 特に好ましい。特にアクリレートが好ましい。

本発明は、上記光硬化性転写シート①～⑤の光硬化性組成物にもある。

または本発明は、

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光硬化性組成物の硬化層、及び該凹凸表面の凹凸に沿って設けられている銀又は銀合金の反射層を

10 含む光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が、上記の光硬化性転写シート①～⑤に記載された組成物であることを特徴とする光情報記録媒体：

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられた基板の該反射層上に、該反射

15 層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が、上記の光硬化性転写シート①～⑤に記載された組成物であることを特徴とする光情報記録媒体；にもある。

本発明の特に第 2 の側面を達成するのに特に好適な光硬化性転写シートは、

20 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、且つ置換基を有するフェノール化合物を 0.01 ~ 0.3 質量%含有する光硬化性組成物を含む光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート⑥；

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物を含む光硬化性転写層を有し、その光硬化性転写層の硬化後の表面の水接触角が 60 度以上であることを特徴とする光硬化性転写シート⑦；及び

25

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、リン酸 (メタ) アクリレート及び／又はその誘導体を 10 ~ 220 ppm 含有する光硬化性組成物を含む光硬

化性転写層を有する光硬化性転写シート⑧；である。

光硬化性転写シート⑥の好適態様としては、置換基を有するフェノール化合物は、一般に重合防止剤又は酸化防止剤として使用されているものである。この置換基を有するフェノール化合物が、ハイドロキノン系化合物又はヒンダードフェノール系化合物であることが、本発明における特定の光硬化性組成物の系では特に好ましい。

また、光硬化性組成物が、さらにアクリル樹脂（好ましくは、ガラス転移温度（T_g）が50～130℃、さらに60～100℃、特に60～80℃；重量平均分子量が5000～1000000、特に50000～500000、数量平均分子量5000～1000000、特に50000～500000）を含むことが耐久性が向上し、好ましい。一般に光硬化性組成物がアクリル樹脂を5～50質量%含むことが好ましい。

本発明は、さらに表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光硬化性組成物の硬化層、及び該凹凸表面の凹凸に沿って設けられている銀又は銀合金の反射層を含む光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が、光硬化性転写シート⑥で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑥-1；

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられた基板の該反射層上に、該反射層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が、光硬化性転写シート⑥で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑥-2；

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸をする基板の該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられ、さらに該反射層の凹凸表面に接触するように、凹凸表面を有する光硬化性組成物の硬化層とその凹凸表面上の反射層との積層単位がこの順で1単位以上設けられてなる光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が、光硬化性組成物が、光硬化性転写シート⑥で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑥-3；及び

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられた基板と、表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の二枚の基板が、反射層同士を対向させた状態で、光硬化性組成物の硬化層を介して接合されてなる光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が、光硬化性組成物が、光硬化性転写シート⑥で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑥-4；にもある。

10 上記光硬化性組成物の硬化層の厚さが5～300μmであることが好ましい。

前記光硬化性転写シート⑦における、本発明の水接触角は、光硬化性組成物の硬化層の表面に、水滴をたらし、固液界面の水平線と水滴端での接線との2つの線のなす角を測定したもので、詳細はJIS-R3257に記載の静滴法に従つて行った。

15 光硬化性転写シート⑦において、光硬化性組成物が、重合性二重結合を有する反応性希釈剤を含み、この反応性希釈剤としては、（メタ）アクリロイル基（即ち、アクリロイル基又はメタクリロイル基）を2個有する、分岐アルカン又は環状アルカン或いは（メタ）アクリロイル基を1個有する、長鎖（一般に炭素原子数10以上）のアルカン又は環状アルカンが好ましい。このような希釈剤を使用することにより硬化層表面の水接触角を容易に高くすることができる。

20 本発明は、表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光硬化性組成物の硬化層、及び該凹凸表面の凹凸に沿って設けられている銀又は銀合金の反射層を含む光情報記録媒体であって、光硬化性組成物が、上記光硬化性転写シート⑦で使用される組成物（即ち、硬化層表面の水接触角が60度以上である）ことを特徴とする光情報記録媒⑦-1；

25 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられた基板の該反射層上に、該反射

層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が上記光硬化性転写シート⑦で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑦-2；

5 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸をする基板の該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられ、さらに該反射層上に、該凹凸表面に接触するように、表面に凹凸を有する光硬化性組成物の硬化層とその凹凸表面上の反射層との積層単位がこの順で1単位以上設けられてなる光情報記録媒体であって、

10 光硬化性組成物が上記光硬化性転写シート⑦で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑦-3；及び

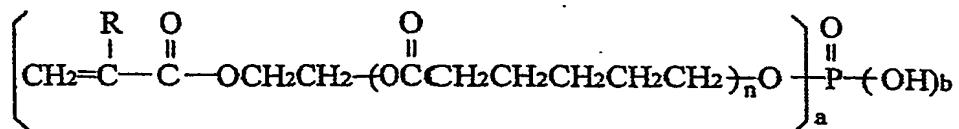
表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀又は銀合金の反射層が設けられた光情報記録基板と表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿つて反射層が設けられた光情報記録基板の二枚の基板が、凹凸表面同士を対向させた状態で、光硬化性組成物の硬化層を介して接合されてなる光情報記録媒体であって、

光硬化性組成物が上記光硬化性転写シート⑦で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒⑦-4；にもある。

20 光硬化性組成物の硬化層の厚さが5～300μmであることが一般的である。

光硬化性転写シート⑧において、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体の含有量は、前記のように光硬化性組成物全体に対して10～220ppmであるが、10ppmより少ない場合には、銀合金等との接着が不十分となり、360ppm以上であれば、耐久性は著しく低下する。リン酸メタクリレートの含有量が10～220ppmの範囲にあれば、湿熱環境下での反射率の低下がほとんど見られず、なおかつ銀合金等との接着性は十分であり、特に50～200ppmの範囲ではこの性質が好適に均衡を保つ。

リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体としては、次の式：



5

（但し、Rは、H又はCH₃であり、nは、0～2.0であり、aは、1.0～3.0であり、bは、0～2.0であり、且つaとbの和は3.0である）

で表される化合物を好適に使用することができ、特にRがCH₃、aが平均値1.10、bが平均値1.5であり、且つnが0である混合物が好ましい。

光硬化性転写シート⑧の光硬化性組成物は、アクリル樹脂を含んでいることが、硬化後の機械的強度の確保の観点から好ましく、アクリル樹脂を0～50質量%、特に5～50質量%含むことが、機械的耐久性を得るうえで好ましい。特にアクリル樹脂（好ましくは、ガラス転移温度（T_g）が50～130°C、特に60～150°C、さらに特に60～80°C；重量平均分子量5000～1000000、特に50000～500000、数量平均分子量5000～1000000、特に50000～500000）を含むことが、耐久性の向上の点から好ましい。

上記光硬化性組成物が、光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含むことが好ましく、これにより組成物の性質を適宜調製することができる。反応性希釈剤を0～50質量%含むことが、適当な硬化性を得るうえで好ましい。

本発明は、記録ピット及び／又はグループとして凹凸を有し、さらに該凹凸表面に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光硬化性組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であつて、

光硬化性組成物が、上記光硬化性転写シート⑧で使用される組成物であること25を特徴とする光情報記録媒体；

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光情報記

録基板の該光反射層上に、該光反射層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性樹脂組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であつて、

光硬化性組成物が、上記光硬化性転写シート⑧で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒体；及び

5 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光情報記録基板2枚が、各凹凸表面側を対向して、光硬化性樹脂組成物の硬化層により接着されてなる光情報記録媒体であつて、

10 光硬化性組成物が、上記光硬化性転写シート⑧で使用される組成物であることを特徴とする光情報記録媒体；にある。

また、本発明は、上記光硬化性転写シート⑥～⑧の光硬化性組成物にもある。

以上の光硬化性転写シート①～⑧において、光硬化性転写層の一方又は両方の表面に、剥離シートが設けられたものを、以下の光情報記録媒体の製造方法に好適に使用することができる。この光硬化性転写シートは長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一であることが好ましい。

15 本発明は、

下記の工程（2）～（4）：

（2）上記の剥離シートを有する光硬化性転写シートの一方の剥離シートを除去する工程；

20 （3）表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

25 （4）該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、
を含むことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法にもある。

前記工程（2）の前に、

16

(1) 光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程；又は

(1) 光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程；
を行うことが好ましい。

5 また、前記工程(4)を行った後、さらに

(5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有するスタンパの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

10 (6) 該スタンパを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンパを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程；

を行うことが好ましい。

さらに、前記(5)～(6)の工程を行った後、

15 (7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程；
を行うことが好ましい。

本発明は、上記の製造方法により得られる光情報記録媒体にもある。

4. 図面の簡単な説明

20 第1図は、本発明の光硬化性転写シートの実施形態の一例を示す断面図である。
第2図は、本発明の光情報記録媒体の製造方法の一例を示す断面図である。
第3図は、本発明の製造方法により得られる本発明の光情報記録媒体の一例を示す断面図である。

25 第4図は、二重真空室方式の装置を用いた押圧法を説明するための該略図である。

第5図は、本発明の光情報記録媒体の一例を示す断面図である。

第6図は、本発明の光情報記録媒体の別の一例を示す断面図である。

第7図は、実施例における、時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) をプロットしたグラフである。

第8図は、第7図に基づく $\log \gamma$ と $\log t$ の関係を示すグラフである。

第9図は、従来の光情報記録媒体を示す断面図である。

5 第10図は、従来の別の光情報記録媒体を示す断面図である。

第11図は、日経エレクトロニクスに記載された光情報記録媒体の製造方法の手順を示す断面図である。

5. 発明を実施するための最良の形態

10 以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

第1図は本発明で使用される光硬化性転写シート10の実施形態の一例を示す断面図である。光硬化性転写層11は、両面に剥離シート12a, 12bを有する。剥離シートは一方のみでも、無くても良い。使い方により適宜設定される。

15 光硬化性転写層11は、スタンパの凹凸表面を押圧することにより精確に転写できるように、加圧により変形し易い層であるとともに、反応性ポリマーを僅かに架橋させること等により転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えられた層である。即ち、本発明の光硬化性転写層は、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力50Pa、120秒間の条件で、時間 [t] に対する歪み [γ] (%) の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$20 \log \gamma = a + b \cdot \log t$$

(但し、aが実数を表し、bが0.10～0.53の範囲にある)を満足する層である。上記条件を満足する光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート①は、転写層のしみ出しが極めて抑制されると共に基板やスタンパの凹凸の転写性にも優れている。bの値が、0.53を超えると、しみ出しが発生しやすくなり、0.10未満の場合は、光情報記録媒体を作製する際の転写性が劣る傾向にある。

25 上記光硬化性転写層11は、例えば、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、さらにこのポリマーの活性水素を有する官

能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物（特に、ジイソシアネート化合物）をも少量含んでいる転写層（光硬化性転写シート②）であり、これにより転写層を有するシートの処理中或いは保存中に、これらが相互に反応して僅かに架橋し、転写層の粘度を上昇させる。これにより、転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えることができる。

また上記光硬化性転写層 1 1 は、例えば、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、さらに特定の溶解度パラメータ（S P 値）を有する粘着性付与剤を含んでいる層（光硬化性転写シート③）であり、これにより転写層に適度な粘性及び粘着性が付与されており、転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えられている。またこの粘着性付与剤の添加により光情報記録媒体作製時の転写性を損なうことではない。

また上記光硬化性転写層 1 1 は、例えば、スタンパの凹凸表面を押圧することにより精確に転写できるように、加圧により変形し易い層であるとともに、平均粒径 3 0 0 n m 以下の透明微粒子が導入された転写層（光硬化性転写シート④）であり、これにより転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えられた層である。

さらに、光硬化性転写層 1 1 は、例えば、スタンパの凹凸表面を押圧することにより常温でも精確に転写できるように、特定の貯蔵弾性率を有する層、即ち、周波数 1 H z 、 0. 0 1 H z 及び 1 0 0 H z における貯蔵弾性率が、 2 5 °C において、それぞれ $1 \times 1 0 ^ 3 \sim 9 \times 1 0 ^ 4$ P a 、 $5 \times 1 0 ^ 3$ P a 以上（特に $8 \times 1 0 ^ 3$ P a 以上）、及び $1 \times 1 0 ^ 7$ P a 以下（特に $5 \times 1 0 ^ 6$ P a 以下）である加圧により変形し易い転写層（光硬化性転写シート⑤）である。

また、光硬化性転写層 1 1 は、反応性ポリマーを含み、置換基を有するフェノール化合物を 0. 0 1 ～ 0. 3 質量% 含有していることが好ましい（光硬化性転写シート⑥）。硬化層となった場合、銀又は銀合金からなる反射層の保護作用を発揮する。

光硬化性転写層 1 1 は、光硬化性組成物から構成される層であるが、スタンパの凹凸表面を押圧することにより常温でも精確に転写できるように、光硬化性組

成物には光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、その硬化層の表面の水接触角が60度以上(好ましくは65度以上)の極めて疎水性となるように設計することが好ましい(光硬化性転写シート⑦)。

光硬化性転写層11は、スタンパの凹凸表面を押圧することにより常温でも精確に転写できるように、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、リン酸(メタ)アクリレートを10~220 ppm含有する層であることが好ましい(光硬化性転写シート⑧)。硬化層となつた場合、銀合金等からなる反射層の保護作用を顕著に発揮する。

本発明の光硬化性転写シートは、光硬化性転写層11を構成する光硬化性組成物(特に反応性ポリマー)のガラス転移温度が20°C以下(特に15°C~-10°C)であることが好ましい。また情報の高密度化のため、再生レーザにより読み取りが容易に行えるように380~420 nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。特に、380~420 nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。従って、この転写シート用いて作製される本発明の光情報記録媒体は380~420 nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

上記光硬化性転写シート10を用いて、本発明の光情報記録媒体を、例えば下記の第2図に示すように製造することができる。

光硬化性転写シート10は、先ず円盤状(一般に中央に貫通孔を有するドーナツ状)に打ち抜かれる。この際、光硬化性転写層11と両面の剥離シート12a, 12b全てを打ち抜く場合(一般にフルエッジの場合)と、光硬化性転写層11と一方の剥離シート12bを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シート12aをそのまま残す場合(一般にドライエッジの場合)があり、適宜選択して行われる(1)。このように予めの打ち抜き作業は、本発明の光硬化性転写シートを用いることにより、転写層のしみ出し、はみ出し無く、作業性良く行うことができる。

光硬化性転写シート10から剥離シート12aを除去し、剥離シート12b付き光硬化性転写層を用意する(2)。表面に記録ピットとしての凹凸を有する基

板21の該凹凸表面の半透明反射層23（一般にA g X、銀合金等の反射率の比較的低い反射層）上に、剥離シートの無い側を対向させて光硬化性転写シート11を押圧する（3）。これにより光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体（11，23，21からなる）を形成する。この構成で光情報記録媒体として使用する場合は、光硬化性転写シート11を紫外線照射により硬化させ、剥離シート12bを除去する（4）。

次いで、表面に記録ピットとしての凹凸を有するスタンパ24を、積層体から剥離シート12bを除去して未硬化状態の光硬化性転写シート11の表面（基板と接触していない側の表面）に押圧する（5）。光硬化性転写シート11の表面がスタンパ24の凹凸表面に沿って密着した積層体（21，23，11，24からなる）を形成し、そして積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させた（6）のちスタンパ24を除去することにより、硬化シートの表面に記録ピット等の凹凸を設ける。これにより、基板11、反射層23及び硬化した光硬化性転写シート11から成る積層体（光情報記録媒体）を得る。通常、この凹凸上（硬化シートの表面）に、反射層（一般にA1等の高反射率の反射層）25を設け（7）、さらにその上に有機ポリマーフィルム（カバー層）26を接着剤層を介して貼付する（8）。これにより第3図に示す光情報記録媒体を得る。記録ピットを有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させても良い。或いは、硬化シートの表面に紫外線硬化性樹脂を塗布、硬化させても良い。半透明反射層は、通常のA1等の反射層でも良い（両面読み出し用）。また反射層23を半透明反射層、半透明反射層26を高反射率の反射層としても良い。さらにスタンパは、凹凸を有する基板であっても良い。

また、（7）の工程で高反射層の代わりに半透明反射層を設け、同様に（2）～（7）の工程を繰り返すことにより、記録ピットを三層以上形成することもできる。

上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体について説明をしたが、記録可能な光情報記録媒体についても同様に行うことができる。記録可能媒体の場合、

グループ或いはグループ及びピットを有しており、この場合反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層（色素記録層の場合や金属記録層の反射率が低い場合は、記録層及び反射層）が一般に設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造することができる。

5 本発明では、記録ピット及び／又はグループである凹凸形状を、光硬化性転写層11と基板21とを100℃以下の比較的低い温度（好ましくは常温）で押圧する（好ましくは減圧下）ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。基板21と、光硬化性転写層11との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる（好ましくは減圧下）。また、光硬化性転
10 写層11の硬化後の層は、基板21の表面の反射層に用いられる金属との接着力が良好で剥離することはない。必要により反射層上に接着促進層を設けても良い。

本発明では、記録ピット及び／又はグループである凹凸形状を、光硬化性転写層11とスタンパ24とを100℃以下の低温（好ましくは常温）で押圧する（好ましくは減圧下）ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計
15 されている。スタンパ21と、光硬化性転写シート11との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる（好ましくは減圧下）。また、光硬化性転写層11の硬化後の層は、スタンパに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンパから容易に剥離することができる。

基板21は、一般に厚板（通常0.3～1.5mm、特に1.1mm程度）であるので、従来の射出成形法で作製することが一般的である。しかし光硬化性転写シートとスタンパを用いて製造しても良い。本発明の光硬化性転写シートは300μm以下（好ましくは150μm以下）に薄くすることができるので、もう一方の基板を従来法で作製し、基板の厚さを大きくすることができるのでピット形状の転写精度を上げることができる。

25 上記工程において、光硬化性転写層を基板に押圧する際、或いはスタンパを光硬化性転写層に押圧する際に、減圧下に押圧を行うことが好ましい。これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に2個のロール間に、光硬化性転写シートとスタンパを通過させる方法、あるいは真空成形機を用い、スタンパを型内に裁置し、減圧しながら光硬化性転写シートをスタンパに圧着させる方法を挙げることができる。

5 また、二重真空室方式の装置を用いて減圧下の押圧を行うことができる。第4図を参照しながら説明する。第4図には二重真空室方式のラミネータの一例が示されている。ラミネータは下室41、上室42、シリコーンゴムシート43、ヒータ45を備えている。ラミネータ内の下室41に、凹凸を有する基板と光硬化性転写シートとの積層体49、又は基板と光硬化性転写シートとスタンパとの積層体49を置く。上室42及び下室41共に排気する（減圧する）。積層体49をヒータ45で加熱し、その後、下室41を排気したまま上室42を大気圧に戻し、積層体を圧着する。冷却して積層体を取り出し、次工程に移す。これにより排気時に脱泡が十分に行われ、気泡の無い状態で、スタンパ又は基板と光硬化性転写シートとを圧着することができる。

15 上記本発明の製造方法を利用することにより有利に得られる本発明の光情報記録媒体を第5図及び第6図に示す。しかしながら、本発明の光情報記録媒体は、本発明の光硬化性転写シート又はこれを構成する光硬化性組成物を用いて製造されるものであればどのような光情報記録媒体であっても良く、前記本発明の製造方法で製造されなくても良い。

20 第5図は、本発明の光情報記録媒体の実施形態の一例を示す断面図である。第5図には、表面に記録ピット（及び／又はグループ）としての凹凸を有する基板21、銀又は銀合金〔例、ANC（Ag、Nd及びCuの合金）、APC（Ag、Pd及びCuの合金）〕からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23及び硬化層11から成る積層体である光情報記録媒体が示されている。硬化層11は、本発明の光硬化性転写層（又は光硬化性組成物）の硬化した層である。この光情報記録媒体から基板21が除かれた銀又は銀合金からなる反射層23と硬化層11から成る積層体である光情報記録媒体も、本発明の媒体である。即ち、

基板が無くとも、硬化層に自己支持性があればそのまま使用することができ、或いは基板の代わりに保護層を用いた場合の態様にも使用することができる。

第6図には、本発明の光情報記録媒体の別の実施形態の一例の断面図を示す。

表面に記録ピット（及び／又はグループ）としての凹凸を有する基板21aと、5 この凹凸表面に設けられた銀又は銀合金からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23とからなる基板、及び表面に記録ピット（及び／又はグループ）としての凹凸を有する基板21bと、この凹凸表面に設けられたアルミニウム等の反射層（高反射率膜）25とからなる基板の2枚の基板が、反射層同士を対向させて本発明の硬化層23を介して積層された光情報記録媒体が示されている。

10 前述の製造方法により形成された光情報記録媒体のように、アルミニウム等の反射層（高反射率膜）25上の基板21bが、有機ポリマーフィルム（カバー層）26でも良い。

本発明では、銀又は銀合金からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23上に凹凸に沿って設けられた硬化層11は、前述の本発明の光硬化性転写シート①～⑧を構成する光硬化性転写層（又は光硬化性組成物）の硬化したものである。従って、前述の転写シートで述べた優位性を示す。

特に、光硬化性転写シート⑥～⑧から作製された硬化層を有する記録媒体においては、反射層に強力に接着し且つ反射層を大きな被膜強度で保護する。置換基の有するフェノール化合物を含有する場合、その酸化防止作用が有効に機能する20 ようにされていることから、反射層の反射率の低下を顕著に防止している。従つてこのような硬化層が設けられた光情報記録媒体は耐久性に優れたものであるといふことができる。

また、銀又は銀合金からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23上に凹凸に沿って設けられた硬化層11が、表面の水接触角が60度以上（好ましくは65度以上）の極めて疎水性の光硬化性組成物の硬化層とした場合、このような層は高温高湿の条件下でも水分の侵入を防止するので、上記反射層の腐食或いは剥離等の膜欠陥等による反射率の低下を長期に亘り防止することができる。

従ってこのような硬化層が設けられた光情報記録媒体は耐久性に優れたものであるということができる。

さらに、銀、銀合金又は銀化合物（銀合金等）からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23上に凹凸に沿つて設けられた硬化層11が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を含有する場合、得られる硬化層は反射層に強力に接着し、且つ黄変等することなく保護しており、これにより反射層の反射率の低下を防止している。従ってこのような硬化層が設けられた光情報記録媒体は耐久性に優れたものであるということができる。

本発明の光情報記録媒体の反射層に使用される銀合金等は、反射層に使用される一般的な銀合金等を好適に使用することができ、例えば、ANC（Ag、Nd及びCuの合金）及びAPC（Ag、Pd及びCuの合金）を好適に使用することができる。

前記本発明の製造方法で有利に使用することができる、本発明の光硬化性転写シートは、前記光硬化性転写シート①～⑧、特に①～⑤の構成を有する。従って、本発明の光硬化性転写シートは、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有するものである。

本発明の光硬化性転写シート①は、前記光硬化性転写シート②～⑧、特に②～⑤の光硬化性転写層を構成する組成物を適宜調製することにより有利に得ることができる。

まず前記光硬化性転写シート②を構成する光硬化性組成物について説明する。光硬化性組成物は、一般に、上記活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一般にガラス転移温度が20°C以下のもの）、そして活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物、さらに光重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）を有する化合物（モノマー及びオリゴマー）、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

上記活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーとし

では、例えばアルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート）及び／又はアルキルメタクリレート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体（即ちアクリル樹脂）で、且つ、主鎖又は側鎖に光重合性官能基及び活性水素を有する官能基を有するものである。従って、このような反応性ポリマーは、例えば、上記1種以上の（メタ）アクリレートと、ヒドロキシル基等の官能基を有する（メタ）アクリレート（例、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナトアルキル（メタ）アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合性基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。その際、ヒドロキシル基が残るようないソシアナトアルキル（メタ）アクリレートの量を調節して使用することにより、活性水素を有する官能基としてヒドロキシル基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーが得られる。

或いは上記において、ヒドロキシル基の代わりにアミノ基を有する（メタ）アクリレート（例、2-アミノエチル（メタ）アクリレート）を用いることにより活性水素を有する官能基としてアミノ基を有する、光重合性官能基含有反応性ポリマーを得ることができる。同様に、活性水素を有する官能基としてカルボキシル基等を有する、光重合性官能基含有反応性ポリマーも得ることができる。

また、上記のようにイソシアナトアルキル（メタ）アクリレート等を用いてウレタン結合を介して光重合性基を形成しているが、他の方法、例えばカルボン酸を含むアクリル樹脂を形成し、このカルボン酸にエポキシ基を有する（メタ）アクリレート（例、グリシジル（メタ）アクリレート）を反応させて光重合性基を形成することもできる。

本発明では、前記光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂が好ましい。

本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1～50モル%、特

に5～30モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

また、反応性ポリマーが、ヒドロキシル基等の活性水素を有する官能基を0.

5 1～10モル%、特に0.5～5モル%含んでいることが好ましい。転写層のしみ出しを防止する程度の適当な架橋が得られる易い。

またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、一般に20℃以下であり、ガラス転移温度を20℃以下とすることにより、得られる光硬化性転写層がスタンパーの凹凸面に圧着されたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15℃～-50℃、特に15℃～-10℃の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が5000～1000000、好ましくは10000～300000であり、また重量平均分子量が一般に5000～1000000、好ましくは10000～300000であることが好ましい。

上記活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物等を挙げることができるが、20 常温でも高い反応性を有するイソシアネート化合物が使い易く好ましい。

少なくとも2官能性のイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2',4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを挙げることができる。またトリメチロールプロパンのTDI付加体等の3官能以上のイソシアネート化合物も使用することができる。これらの中でトリ

メチロールプロパンのヘキサメチレンジイソシアネート付加体が好ましい。

本発明の活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物は、光硬化性組成物中に0.2~4質量%、特に0.2~2質量%の範囲で含まれていることが好ましい。転写層のしみ出しを防止するために適当な架橋がもたらされると共に、基板やスタンパの凹凸の良好な転写性も維持される。上記化合物と反応性ポリマーとの反応は、転写層形成後、徐々に進行し、常温（一般に25°C）、24時間でかなり反応している。転写層形成用の塗布液を調製した後、塗布するまでの間にも反応は進行するものと考えられる。転写層を形成後、ロール状態で巻き取る前にある程度硬化させることが好ましいので、必要に応じて、転写層を形成時、或いはその後、ロール状態で巻き取る前の間に加熱して反応を促進させても良い。

次に、前記光硬化性転写シート③を構成する光硬化性組成物について説明する。上記光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一般にガラス転移温度が20°C以下のもの）、そして上記SP値が8.50以上の粘着性付与剤、さらに光重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）を有する化合物（モノマー及びオリゴマー）、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

上記光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、例えばアルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート）及び／又はアルキルメタクリレート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体（即ちアクリル樹脂）で、且つ、主鎖又は側鎖に光重合性官能基を有するものである。従って、このような反応性ポリマーは、例えば、上記1種以上の（メタ）アクリレートと、ヒドロキシル基等の官能基を有する（メタ）アクリレート（例、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナートアルキル（メタ）アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合性基

を有する化合物と反応させることにより得ることができる。

或いは上記において、ヒドロキシル基の代わりにアミノ基を有する（メタ）アクリレート（例、2-アミノエチル（メタ）アクリレート）を用いても、カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート等を用いても、光重合性官能基含有反応性ポリマーも得ることができる。

また、上記のようにイソシアナトアルキル（メタ）アクリレート等を用いてウレタン結合を介して光重合性基を形成しているが、他の方法、例えばカルボン酸を含むアクリル樹脂を形成し、このカルボン酸にエポキシ基を有する（メタ）アクリレート（例、グリシジル（メタ）アクリレート）を反応させて光重合性基を形成することもできる。

本発明では、前記光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂が好ましい。

本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1～50モル%、特に5～30モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、一般に20℃以下であり、ガラス転移温度を20℃以下とすることにより、得られる光硬化性転写層がスタンパーの凹凸面に圧着されたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15℃～-50℃、特に15℃～-15℃の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が5000～1000000、好ましくは10000～300000であり、また重量平均分子量が一般に5000～1000000、好ましくは10000～300000であることが好ましい。

本発明は、組成物中に溶解度パラメータ（S P 値）が 8.50 以上の粘着性付与剤を含むことがその特徴的要件である。このような粘着性付与剤としては、ゴム業界等で一般に使用されている粘着性付与剤で、上記 S P 値を満足するものであればどのような樹脂でも使用することができる。粘着性付与剤とは、一般に、
5 天然ゴム、合成ゴム、ゴム系接着剤、プラスチック等に配合し、配合物の表面の粘着性を増大させるために使用されるものである。

上記粘着性付与剤としては、例えば、クマロン・インデン樹脂及びクマロン樹脂／ナフテン系油／フェノール樹脂の混合物等のクマロン樹脂；テルペン樹脂、変性テルペン樹脂（例、芳香族変性テルペン樹脂）、テルペン-フェノール樹脂
10 及び水添テルペン樹脂等のテルペン系樹脂；ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、ロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセロール・エステル、水素添加ロジン、水素添加ウッドロジン、水素添加ロジンのメチルエステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトール・エステル、水素添加ロジンのトリエチレングリコールのエステル、不均化ロジン、重合ロジン、重合ロジンの
15 グリセロール・エステル及び硬化ロジン等のロジン誘導体；テレピン系粘着付与剤；芳香族炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、不飽和炭化水素（オレフィン系、ジオレフィン系）の重合体、インプレン系樹脂、水素添加炭化水素樹脂、炭化水素系粘着化樹脂、ポリブテン、液状ポリブタジエン及び低分子量ブチルゴム等の石油系炭化水素樹脂；スチレン系樹脂；フェノール系樹脂；キシレン系樹脂
20 を挙げることができる。これらの中で、テルペン系樹脂、ロジン誘導体が好ましい。特に水素添加テルペン系樹脂、ロジンの各種エステルが好ましい。

本発明で使用される粘着性付与剤の好ましい市販品としては、テルペン樹脂の Y S レジン T R 1 0 5 (ヤスハラケミカル(株) 製; S P 値 = 8.26, m p = 1 0 5 °C, T g = 5 0 °C, 平均分子量 = 6 0 0) 、水添テルペン樹脂のクリアロン M 1 1 5 (ヤスハラケミカル(株) 製; S P 値 = 8.52, m p = 1 1 5 °C, T g = 5 9 °C, 平均分子量 = 6 5 0) 、テルペンフェノール樹脂の Y S ポリスター T H 1 3 0 (ヤスハラケミカル(株) 製; S P 値 = 8.81, m p = 1 3 0 °C, T g = 7 4 °C,

平均分子量=710) ;そしてロジンエステルのパインクリスタルKE-100 (荒川化学(株)製;SP値=約8.5、mp=95-105°C、酸価=2-10)、ロジンエステルのパインクリスタルKE-359 (荒川化学(株)製;SP値=約8.6、mp=94-104°C、酸価=10-20) を挙げることができる。

5 本発明の粘着性付与剤のSP値は、8.50~9.50、特に8.50~9.00の範囲であることが好ましい。このような粘着性付与剤は、反応性ポリマー、及び所望により使用される反応性希釈剤との相溶性が特に良好で、転写層に適度な粘性及び粘着性(例えば転写層と剥離シートとの接着性の向上)を効率良く(即ち少量で)付与することができ、転写シートをロール状にした際の浸みだし、厚さ変動を抑制することができる。

10 上記粘着性付与剤は、軟化点が90~135°C、特に90~120°Cの範囲、ガラス転移点が40~70°C、特に45~65°Cの範囲にあることが好ましい。また粘着性付与剤は、その数平均分子量が600~800の範囲、特に630~730の範囲にあるか、又は重量平均分子量が600~800の範囲、特に630~730の範囲にあることが好ましい。また、ロジンについては、特に酸価が30以下のものが好ましい。

15 上記各範囲を満足する粘着性付与剤は、特に本発明の反応性ポリマーとの相溶性に優れており、特に本発明の効果を顕著に得ることができる。

20 本発明の粘着性付与剤は、光硬化性組成物中に0.5~30質量%、特に1~20質量%の範囲で含まれていることが好ましい。

次に、前記光硬化性転写シート④を構成する光硬化性組成物について説明する。上記光硬化性組成物は、一般に、上記平均粒径が300nm以下の透明微粒子、そして上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー(一般にガラス転移温度が20°C以下のもの)、さらに光重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイル基)を有する化合物(モノマー及びオリゴマー)、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

上記平均粒径が300nm以下の透明微粒子は、上記光重合性官能基を有する

反応性ポリマー等の光硬化性組成物から構成される光硬化性転写層の転写性、光硬化性等を損なうことなく、光硬化性転写シートをロール状としたときの側面からの転写層成分の滲み出し、はみ出し、そしてシート厚の変動を大きく抑制するものである。

5 上記透明微粒子は、透明性を有し、平均粒径が300 nm以下のものであれば、無機微粒子でも、有機微粒子でも良い。上記無機微粒子の例としては、ガラスビーズ、タルク、シリカ、アルミナ、マグネシア、亜鉛華、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、マイカ、長石粉、石英粉を挙げることができ、上記有機微粒子の例としては、アクリル樹脂（例、ポリメチルメタクリレート（PMMA））、ポリスチレン、スチレン／アクリル共重合体、ポリエチレン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリフッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）、ジビニルベンゼン／スチレン共重合体、フェノール樹脂、ポリウレタン、酢酸セルロース、ナイロン、セルロース、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂の微粒子を挙げができる。透明微粒子としては、シリカ、二酸化チタン及びポリメチルメタクリレートが好ましく、特にシリカ微粒子が好ましい。これらの微粒子の平均粒径は、一般に1～300 nmであり、1～200 nmが好ましい。300 nmを超えた場合、転写性が低下しやすくなる。反対に小さすぎると本発明の滲み抑制効果が低下する傾向にある。

10

15

上記シリカ微粒子は、平均粒子径（1次粒子径）が1～300 nm、さらに1～200 nm、特に10～100 nmの範囲にあることが好ましい。上記シリカ微粒子は、粉体状シリカ又はコロイダルシリカであり、その形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、纖維状、もしくは不定形状であり、好ましくは球状である。シリカ微粒子の比表面積は、一般に0.1～3000 m²/gであり、10～1500 m²/gが好ましい。またシリカ微粒子の細孔容積は、一般に0.1～5 ml/gであり、0.2～2 ml/gが好ましい。これらのシリカ微粒子の使用形態は乾燥状態の粉末、もしくは水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができ、コロイダルシリカとして知られている微粒子状のシリカ微粒子の分散

20

25

液を直接用いることもできる。コロイダルシリカの分散溶媒が水の場合、その水素イオン濃度はpH値として2～10の範囲であり、好ましくはpH3～7の酸性コロイダルシリカが用いられる。また、コロイダルシリカの分散溶媒が有機溶剤の場合、有機溶剤としてメタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド等の溶剤もしくはこれらと相溶する有機溶剤もしくは水との混合物として用いても良い。好ましい分散溶剤はメタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、キシレンである。シリカ微粒子の市販品としては、例えば、コロイダルシリカとしては日産化学工業(株)製のメタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST及びST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。また、粉末状シリカとしては、日本アエロジル(株)製のアエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600及びアエロジルOX50；旭硝子(株)製のシルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122；日本シリカ工業(株)製のニプシルVN-3、E200A、E220；綜研化学(株)製のケミスノーマP；富士シリシア(株)製のサイリシア470、日本板硝子(株)製のSGフレーク等を挙げることができ、特にアエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600及びアエロジルOX50；日本シリカ工業(株)製のニプシルVN-3；綜研化学(株)製のケミスノーマPが好ましい。

透明微粒子は、光硬化性組成物中に一般に0.5～20質量%（透明微粒子を含む光硬化性組成物の総固形分量に対する透明微粒子の質量比）、特に1～10質量%の範囲で含まれることが好ましい。この範囲に設定することにより、しみ出し、シート厚の変動を抑えながら、透明性を維持するのに特に有利となる。

前記のように、本発明の光硬化性組成物は、一般に、上記の平均粒径が300nm以下の透明微粒子以外に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一

般にガラス転移温度が20°C以下のもの）、さらに光重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）を有する化合物（モノマー及びオリゴマー）、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤を含んでいる。

光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、前記光硬化性転写シート②5及び③で示したものを使用することができる。

次に、前記光硬化性転写シート⑤を構成する光硬化性組成物について説明する。上記光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一般にガラス転移温度が20°C以下のもの）、さらに光重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）を有する可塑化反応性希釈剤（モノマー及びオリゴマー10）、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

上記光硬化性組成物から得られる光硬化性転写層11は、スタンパの凹凸表面を押すことにより常温付近で精確に転写できるように、特定の貯蔵弾性率を有する層である。即ち、光硬化性転写層11は、周波数1Hz、0.01Hz及び100Hzにおける貯蔵弾性率が、25°Cにおいて、それぞれ $1 \times 10^3 \sim 9 \times 15 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上（特に $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上）、及び $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下（特に $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下）である加圧により変形し易い層である。0.01Hzにおける貯蔵弾性率は、未硬化時の貯蔵安定性に関わり、この値が $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 未満の場合はロール状態で保存している時に端部からの浸みだしが発生したり、転写層の厚さの変動が起こる。また100Hzにおける貯蔵弾性率は、スタンパ等でピット等の凹凸形状を転写する際の硬さに関わり、この値が $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ を超えた場合、転写温度における転写性が充分でなく凹凸形状が精確に転写されない。周波数1Hzにおける貯蔵弾性率は上記両方の特性に関連する。周波数1Hzにおいて、 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 未満の場合は、未硬化時の厚さが変化しやすく、 $9 \times 10^4 \text{ Pa}$ を超えた場合は転写不良を起こしやすい。

25 上記特定の貯蔵弾性率を有する光硬化性転写層は、主として、上記反応性ポリマーと可塑化反応性希釈剤との、種類及び量の好適な組合せにより得ることができる。

光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、前記光硬化性転写シート②及び③で示したものを使用することができる。

可塑化反応性希釈剤としては、後述する光重合性官能基を有する化合物から適宜選択して使用することができるが、これらのなかで、分子量が1000以下、5更に500以下、特に200～400を有する化合物が好ましい。また二官能性の化合物が好ましい。好ましい化合物として、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール等を挙げることができる(本発明では、特にアクリレート類が好ましい)。この可塑化反応性希釈剤の量は光硬化性組成物の総量に対して固形分で10質量%以上(特に20質量%以上、特に25質量%以上;上限は40質量%が好ましい)含むことが好ましい。また反応性ポリマーと可塑化反応性希釈剤との質量比が、60:10～50が一般的で、60:20～50、特に60:20～45であることが好ましい。

次に、前記光硬化性転写シート⑥を構成する光硬化性組成物について説明する。15上記光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー(一般にガラス転移温度が20°C以下のもの)、置換基を有するフェノール化合物、さらに光重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイル基)を有する反応性希釈剤(モノマー及びオリゴマー)、アクリル樹脂、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

20光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、前記光硬化性転写シート②及び③で示したものを使用することができる。

本発明の置換基を有するフェノール化合物は、一般に重合防止剤又は酸化防止剤として使用されているものである。この置換基を有するフェノール化合物としては、ハイドロキノン系化合物又はヒンダードフェノール系化合物が好ましく、25特に本発明の反応性ポリマーを含む特定の光硬化性組成物の系では有効である。

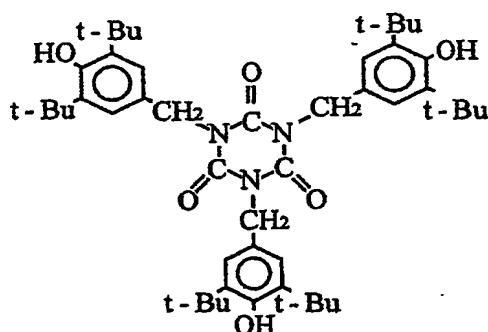
上記特定のフェノール化合物を光硬化性組成物の総量に対して0.01～0.3質量%、さらに0.01～0.2質量%、特に0.01～0.1質量%含むこと

が好ましい。このような少量で、反射層の黄変を防止し、反射層を保護する機能が向上する。

ハイドロキノン系化合物の好ましい例としては、4-メトキシフェノールを挙げることができ、またヒンダードフェノール系化合物の好ましい例としては、下

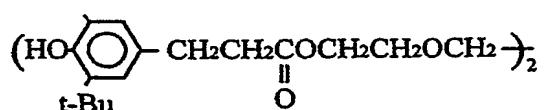
5 記の化合物：

(AO-20)

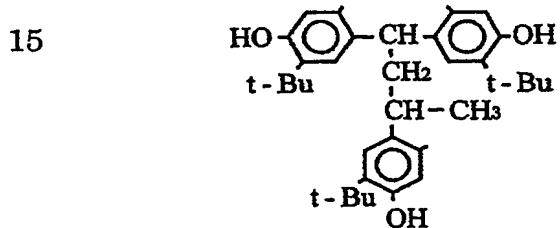


10

(AO-70)

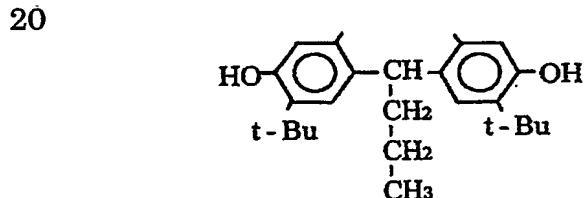


(AO-30)



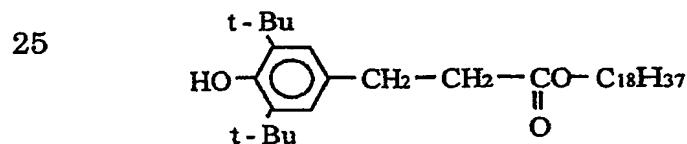
15

(AO-40)



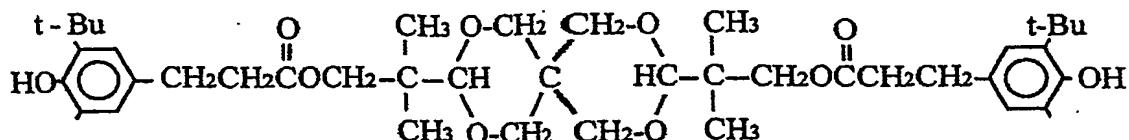
20

(AO-50)

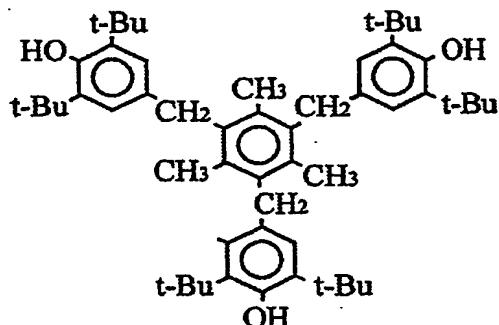


25

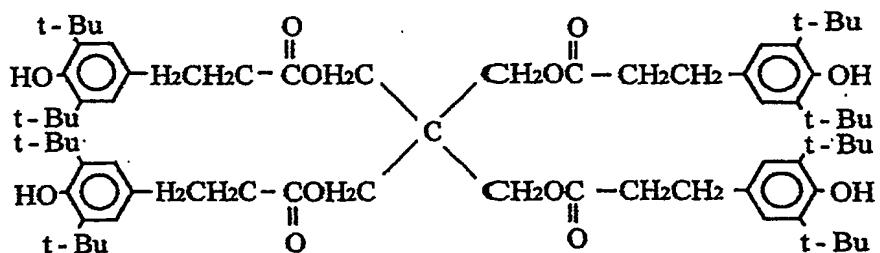
(AO-80)



(AO-330)



(AO-60)



を挙げることができる。これらは上記のように、旭電化工業（株）製の商品名：アデカスタブAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-80、AO-330として市販されている。特にフェノール環を3個以上有するものが好ましい。

次に、前記光硬化性転写シート⑦を構成する光硬化性組成物について説明する。

上記光硬化性組成物は、一般に、反応性希釈剤（モノマー及びオリゴマー）を少なくとも含み、好ましくはさらに上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一般にガラス転移温度が20°C以下のもの）、光重合開始剤、アクリル樹脂、及び所望により他の添加剤等を含んでいる。

5 光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、前記光硬化性転写シート②及び③で示したものを使用することができる。

上記光硬化性組成物が、反応性希釈剤を含むことが好ましい。この反応性希釈剤としては、（メタ）アクリロイル基を2個有する分岐アルカン又は（メタ）アクリロイル基を二個有する環状アルカン、或いは（メタ）アクリロイル基を一個有する長鎖（一般に炭素原子数10個以上）のアルカン又は（メタ）アクリロイル基を1個有する環状アルカンが好ましい。上記分岐アルカンの炭素原子数は4～10個、特に4～8個が好ましい。また環状アルカンの炭素原子数は5～15個、特に5～12個が好ましい。このような希釈剤を使用することにより硬化層表面の水接触角を容易に高くすることができる。

15 （メタ）アクリロイル基を二個有する分岐アルカンの例としては、ネオペンチルグリコールジアクリレート（例えば、共栄社（株）製、ライトアクリレートNP-A）、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールメタクリレートを挙げることができる。（メタ）アクリロイル基を二個有する環状アルカンの例としては、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYAR AD R-684）、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレートを挙げることができる。

25 （メタ）アクリロイル基を一個有する炭素原子数10以上のアルカンの例としては、イソデシルモノアクリレート、イソデシルモノメタクリレート、n-ラウリルモノアクリレート、n-ラウリルモノメタクリレート、トリデシルモノアクリ

リレート、トリデシルモノメタクリレート、n-ステアリルモノアクリレート、n-ステアリルモノメタクリレート、1,10デカンジオールモノアクリレート、1,10デカンジオールモノメタクリレート、イソミリスチルモノアクリレート、イソミリスチルモノメタクリレートを挙げることができる。また(メタ)アクリロイル基を一個有する環状アルカンの例としては、イソボルニルモノアクリレート、イソボルニルモノメタクリレート、トリシクロデカンモノアクリレート、トリシクロデカンモノメタアクリレート、を挙げることができる。

反応性希釈剤としては、上記化合物のみ又は上記化合物が主成分として用いられるが、上記の化合物以外に後述する希釈剤も適宜使用することができる。

10 次に、前記光硬化性転写シート⑧を構成する光硬化性組成物について説明する。本発明の光硬化性転写シートは、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含みリン酸(メタ)アクリレートを10~220 ppm含有する光硬化性組成物からなる光硬化性転写層11を有するものである。

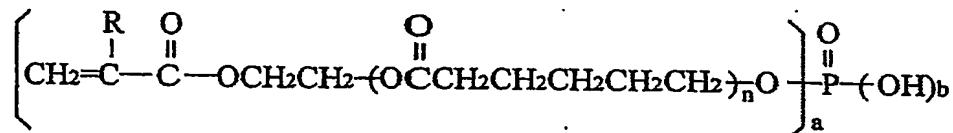
15 上記光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー(一般にガラス転移温度が20°C以下のもの)、金属接着性向上剤としてのリン酸(メタ)アクリレート、さらに光重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイル基)を有する反応性希釈剤(モノマー及びオリゴマー)、アクリル樹脂、光重合性開始剤、酸化防止剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

20 光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、前記光硬化性転写シート②及び③で示したものを使用することができる。

25 リン酸(メタ)アクリレート化合物としては、リン酸エステル骨格を有する(メタ)アクリレートであれば、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステルでもよく、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。リン酸(メタ)アクリレートは1種又は2種以上を

任意の割合で混合使用することができる。

リン酸(メタ)アクリレート及び/又はその誘導体としては、次の式:



(但し、Rは、H又はCH₃であり、nは、0～2. 0であり、aは、1. 0～3. 0であり、bは、0～2. 0であり、且つaとbの和は3. 0である)

10 により表される化合物を好適に使用することができ、特にRがCH₃、aが平均値1.5、bが平均値1.5であり、且つnが0である混合物が好ましい。

また、その他のリン酸エステル骨格を有する（メタ）アクリレートを使用することができ、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステルでもよく、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。さらに、これらのリン酸（メタ）アクリレートは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

上記リン酸(メタ)アクリレート及び/又はその誘導体の含有量が、樹脂組成物全体に対して、10 ppmより少ない場合には、銀合金等との接着が不十分となり、360 ppm以上であれば、耐腐食性は著しく低下する。リン酸メタクリレートの含有量が10～220 ppmの範囲にあれば、湿熱環境下での反射率の低下がほぼ見られず、なおかつ銀合金等との接着性は十分であり、特に10～100 ppmの範囲ではこの性質が好適にバランスする。

本発明の光硬化性組成物は、前記光硬化性転写シート①～⑧の組成で示したように、更に光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含むことが好ましい。反応性

希釈剤としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、o-フェニルフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマー類、ポリオール化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸、水添ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ポリオール類とε-カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前記、

多塩基酸又はこれらの酸無水物類の ε -カ プロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等) と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等) と水酸基含有(メタ) アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ) アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート等) の反応物であるポリウレタン(メタ) アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ) アクリル酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ) アクリレート等の(メタ) アクリレートオリゴマー類等を挙げることができる。これら光重合可能な官能基を有する化合物は1種又は2種以上、混合して使用することができる。

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン

系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種または2種以上の混合で使用することができる。光硬化性組成物中に、光重合開始剤を一般に0.1～20質量%、特に1～10質量%含むことが好ましい。

5 光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルージクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルートリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1など、ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどが使用できる。

アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1が好ましい。ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸

2-エチルヘキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

5 本発明の光硬化性転写層はガラス転移温度が20°C以下で、透過率70%以上を満たすように光硬化性組成物を設計することが好ましい。このため、上記光重合可能な官能基を有する化合物及び光重合開始剤に加えて、所望により下記の熱可塑性樹脂及び他の添加剤を添加することが好ましい。

上記反応性ポリマー：光重合可能な官能基を有する化合物：光重合開始剤の質量比は、一般に、40～100：0～60：0.1～10、特に60～100：0～40：1～10から好ましい。

他の添加剤として、シランカップリング剤（接着促進剤）を添加することができる。このシランカップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3,4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらシランカップリング剤の添加量は、上記反応性ポリマー100質量部に対し通常0.01～5質量部で十分である。

また同様に接着性を向上させる目的でエポキシ基含有化合物を添加することができる。エポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル；1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル；アクリルグリシジルエーテル；2-エチルヘキシルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテル；フェノ

ールグリシジルエーテル；p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル；アジピン酸ジグリシジルエステル；o-フタル酸ジグリシジルエステル；グリシジルメタクリレート；ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有した分子量が数百から数千のオリゴマーや重量平均分子量が数千から数十万のポリマーを添加することによっても同様の効果が得られる。これらエポキシ基含有化合物の添加量は上記反応性ポリマー100質量部に対し0.1～20質量部で十分で、上記エポキシ基含有化合物の少なくとも1種を単独で又は混合して添加することができる。

さらに他の添加剤として、加工性や貼り合わせ等の加工性向上の目的で炭化水素樹脂を添加することができる。この場合、添加される炭化水素樹脂は天然樹脂系、合成樹脂系のいずれでも差支えない。天然樹脂系ではロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では α -ピネン、 β -ピネンなどのテルペン系樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーバル、シェラックを用いても差支えない。一方、合成樹脂系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

アクリル樹脂も添加することができる。例えば、アルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート）及び/又はアルキルメタクリレート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができ

る。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート (PMMA) が好ましい。

上記炭化水素樹脂等のポリマーの添加量は適宜選択されるが、上記反応性ポリマー 100 質量部に対して 1 ~ 20 質量部が好ましく、より好ましくは 5 ~ 15 質量部である。

以上の添加剤の他、本発明の光硬化性組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでいてもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム、シリコン共重合体の微粒子等の添加剤を少量含んでもよい。

10 本発明の光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートは、反応性ポリマー、光重合可能な官能基を有する化合物 (モノマー及びオリゴマー)、活性水素と反応性の官能基を少なくとも 2 個有する化合物及び、所望により他の添加剤とを均一に混合し、押出機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、T ダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜して用いることができる。

15 支持体を用いる場合は、支持体上に製膜する必要がある。より好ましい本発明の光硬化性接着剤の製膜方法は、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコーンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により支持体上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法である。

20 また、光硬化性転写シートの厚さは 1 ~ 1 200 μm 、特に 5 ~ 500 μm とすることが好ましい。特に 5 ~ 300 μm (好ましくは 150 μm 以下) が好ましい。1 μm より薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。一方、1 000 μm より厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。

上記光硬化性転写シートの両側には剥離シートが貼り付けられていることが好ましい。

剥離シートの材料としては、ガラス転移温度が50°C以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルファン等のケトン系樹脂、ポリサルファン、ポリエーテルサルファン等のサルファン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが好適に用いることができる。厚さは10～200μmが好ましく、特に30～100μmが好ましい。

表面に凹凸を有する基板21の材料としては、ガラス転移温度が50°C以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルファン等のケトン系樹脂、ポリサルファン、ポリエーテルサルファン等のサルファン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さは200～2000μmが好ましく、特に500～1500μmが好ましい。

有機ポリマーフィルムの材料 26 としては、ガラス転移温度が 50 °C 以上の透
明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレ
ート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポ
リエステル系樹脂、ナイロン 4 6、変性ナイロン 6 T、ナイロン MXD 6、ポリ
5 フタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエー
テルサルфон等のケトン系樹脂、ポリサルфон、ポリエーテルサルфон等
のサルфон系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエー
テルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、
10 トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を
主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネー
ト、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリ
エチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いること
ができる。厚さは 10 ~ 200 μm が好ましく、特に 50 ~ 100 μm が好まし
い。

15 こうして得られる本発明に光硬化性転写シートは、ガラス転移温度が 20 °C 以
下である反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなるものであるが、さらに光
硬化性転写層の 380 ~ 420 nm の波長領域の光透過率が 70 % 以上であるこ
とが好ましい。即ち、ガラス転移温度が 20 °C 以下とすることにより、光硬化性
転写層がスタンパの凹凸面に圧着されたとき、その凹凸面に緊密に追随できる可
20 撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が 15 °C ~ -50 °C の範囲に
することにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時
に高圧力及び高温が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化
後の十分な高度が得られなくなる。

光硬化性転写シートは 380 ~ 420 nm (好ましくは 380 ~ 800 nm)
25 の波長領域の光透過率が 70 % 以上であり、これはレーザによる読み取り信号の
強度低下を防止するためである。さらに 380 ~ 420 nm の波長領域の光透過
率が 80 % 以上であることが好ましい。

光硬化性組成物中の反応性ポリマーには重合性官能基を1～50モル%有することが好ましい。これにより、得られる光硬化性転写シートが、硬化後に形状保持可能な強度得ることができる。光重合開始剤は前記のように0.1～10質量%の範囲が好ましく、これより少ないと硬化速度が遅すぎて、作業性が悪く、多すぎると転写精度が低下する。

本発明に光硬化性転写シートは、膜厚精度を精密に制御したフィルム状で提供することができるため、基板及びスタンパとの貼り合わせを容易にかつ精度良くおこなうことが可能である。また、この貼り合わせは、圧着ロールや簡易プレスなどの簡便な方法で20～100℃で仮圧着した後、光により常温、1～数十秒で硬化できる上、本接着剤特有の自着力によりその積層体にズレや剥離が起き難いため、光硬化まで自由にハンドリングができるという特徴を有している。

本発明の光硬化性転写シートを硬化する場合は、光源として紫外～可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高压、高压、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーチ灯、白熱灯、レーザ光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、数秒～数分程度である。

また、硬化促進のために、予め積層体を30～80℃に加温し、これに紫外線を照射してもよい。

得られた本発明の基板の凹凸表面の反射層は、基板に反射層を金属蒸着（例えばスパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等）することにより形成する。金属としては、アルミニウム、金、銀、これらの合金等を挙げることができる。硬化シート上の半透明反射層は、金属として銀等を用いて形成される。即ち、上記反射層より低い反射率の反射層にする必要があり、成分、膜厚等が変更される。

硬化シートの反射層上有機ポリマーフィルムを貼り付ける場合、一方に接着剤を塗布し、その上に他方を重ね、硬化させる。接着剤がUV硬化性樹脂の場合はUV照射により、ホットメルト接着剤の場合は、加熱下に塗布し、冷却するこ

とにより得られる。

本発明の光情報記録媒体の製造は、通常、上記のように円盤状で処理されるが、シート状で連続的に作成し、最後に円盤状にしてもよい。

5 以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

[実施例 1]

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合 I

10	2-エチルヘキシルメタクリレート	70 質量部
	メチルメタクリレート	20 質量部
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部
	ベンゾフェノン	5 質量部
	トルエン	30 質量部
15	酢酸エチル	30 質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MO I (2-イソシアナートエチルメタクリレート；昭和電工(株)製) 5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら 5

20 0°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

得られた反応性ポリマーは、T_gが0°Cであり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%及びヒドロキシル基を5モル%有していた。

配合 II

	反応性ポリマー溶液1	100 質量部
25	ヘキサンジオールジアクリレート	30 質量部
	ジイソシアネート (BXX5627、東洋インキ製造(株)製)	0.5 質量部
	イルガキュア184 (チバガイギー(株)製)	1 質量部

上記配合の混合物を均一に溶解、混練し、剥離シート（幅 140 mm、長さ 300 m、厚さ 75 μ m；商品名 No. 23、藤森工業（株）製）上に、全面塗布し、乾燥厚さ 20 \pm 2 μ m の光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのフルエッジタイプのロール（直径 260 mm）を得た。

[実施例 2]

実施例 1において、配合 II のジイソシアネートを 1.0 質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[実施例 3]

実施例 1において、配合 II のジイソシアネートを 0.1 質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[実施例 4]

実施例 1において、配合 II のジイソシアネートを 3.0 質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[比較例 1]

実施例 1において、配合 II のジイソシアネートを用いなかった以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

(1) 光硬化性転写シートの評価

(1-1) 転写シートのクリープ試験

上記実施例 1～4 及び比較例 1 で得られたロールを 25°C で 24 時間放置した後、転写シートの転写層のクリープ試験を、動的粘弹性測定装置としてレオストレス RS 300（HAAKE 社製）を用いて行った。その際、 $\phi = 20$ mm のバラレルプレートを用いて、測定厚さ 1 mm（転写層を積層し成形した）、測定温度 25°C にて、応力 50 Pa、120 秒間の条件で行った。

上記試験結果から、測定された時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) のプロットしたグラフを第 7 図に示す。これに基づき $\log \gamma$ と $\log t$ の関係を示すグラフを第 8 図に示す。第 8 図より、各例の直線近似の式： $\log \gamma = a +$

$b \cdot \log t$ の a 、 b を求めた。

(1-2) しみ出し

実施例 1～4 又は比較例 1 で得られたロールを、常温で 24 時間放置した後、ロール側面の転写層のしみ出しを観察した。下記のよう評価した。

5 ○：しみ出しが見られない。

△：しみ出しが若干見られる。

×：しみ出しが相当見られる。

(1-3) 転写シートの表面硬度

ガラス板上に、実施例 1～4 又は比較例 1 の転写層（厚さ $25 \mu m$ ）を転写し、
10 サンプルを得た。サンプルの転写層の表面を、Helmut Fischer 社から市販されて
いる超微小硬度計（フィッヤースコープ H 100）を用いて、荷重 4.0 mN 、
HU（ユニバーサル硬さ；表面硬度）を測定した。ユニバーサル硬さについては、
例えば、材料試験技術、第 43 卷、No. 2、148 頁（1998 年 4 月）に記
載されている。

15 (1-4) 厚み精度

得られた光硬化性転写シートの厚さを 1 m^2 当たり 10 カ所測定し、厚さのばら
つきの程度を測定した。ばらつきが 5% 以内の場合を○、5% を超える場合を×
とした。

(2) 得られる光情報記録媒体の評価

20 光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除
去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットと
しての凹凸面を有するポリカーボネート基板（厚さ 1.1 mm ）の凹凸面に設け
られた銀合金の半透過反射層上に、転写シート面と反射層が接触するように配置
し、シリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重で光硬化性転写シートを押
25 圧し、積層体を形成した（第 2 図の（3）に対応）。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去され
た転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、

シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、シリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量5 1000mJ/cm²の条件でUV照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、アルミニウム反射層(70nm)を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム(厚さ70μm;商品名ピュアエースC110-70、帝人(株)製)を貼り付けた。

10 これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

(2) 光情報記録媒体の評価

(2-1) 光線透過率(380~420nmの波長領域)

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717に従い380~420nmの波長領域の光線透過率を測定した。70%以上を○、70%未満を×とした。

15 (2-2) 転写性(信号読み取り)

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長405nmのレーザを用いて測定し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波形と一致しているものを○、ほとんど一致しているもの△、ほとんど一致していないものを×とした。

20 得られた試験結果を表1に示す。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ジイソシアネート(質量部)	0.5	1.0	0.1	3.0	0.0
b	0.51	0.29	0.55	0.05	0.60
浸み出し	○	○	△	○	×
表面硬度(N/mm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
厚み精度	○	○	△	○	×
光線透過率 (380-420nm)	○	○	○	○	○
転写性	○	○	○	△	○

実施例1～4で得られた光硬化性転写シートのロールはしみ出しがほとんど無く、且つこれを用いて得られる光情報記録媒体のピット形状はほぼ良好なもので
5 あり、作業性、転写性共に優れていた。特に、実施例1及び2はこれらの特性が
一層優れていた。一方、比較例1のジイソシアネートを含まない転写層から得ら
れた光情報記録媒体は、ピット形状は良好なものであるが、ロールにしみ出しが
あり、その製造のための作業性は劣っていた。従って、本発明の光硬化性転写シ
ートは、得られる光情報記録媒体の特性を劣化させることなく、その製造のため
10 の作業性を向上させたものであると言うことができる。

[実施例5]

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

15 配合I

2-エチルヘキシルメタクリレート	70 質量部
メチルメタクリレート	20 質量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部

ベンゾフェノン	5 質量部
トルエン	30 質量部
酢酸エチル	30 質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI (2-イソシアナトエチルメタクリレート；昭和電工(株)製) 5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら50°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

得られた反応性ポリマーは、T_gが0°Cであり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

配合 II

反応性ポリマー溶液1 100質量部

トリシクロデカンジアクリレート 30質量部

粘着性付与剤 (S P 値=8.52、m p =115°C, 10質量部

T_g=59°C、平均分子量=650、

クリアロンM115、ヤスハラケミカル(株)製

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1質量部

上記配合の混合物を均一に溶解、混練し、剥離シート(幅140mm、長さ200m、厚さ75μm；商品名No. 23、藤森工業(株)製)上に、全面塗布し、乾燥厚さ20±2μmの光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのフルエッジタイプのロール(直径0.25m)を得た。

[比較例2]

実施例5において、配合IIの粘着性付与剤を用いなかった以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[比較例3]

実施例5において、配合IIの粘着性付与剤として、YSレジンPX1150(S

P 値 = 8.26, m_p = 115°C, T_g = 62°C、平均分子量 = 1100; ヤスハラケミカル(株)製) を同量用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

(1) 光硬化性転写シートの評価

(1-1) しみ出し

5 実施例 1、比較例 1 及び 2 で得られたロールを、常温で 24 時間放置した後、ロール側面の転写層のしみ出しを観察した。下記のよう評価した。

○：しみ出しが見られない。

△：しみ出しが若干見られる。

×：しみ出しが相当見られる。

10 (1-2) 厚み精度

得られた光硬化性転写シートの厚さを 1 m²当たり 10 カ所測定し、厚さのばらつきの程度を測定した。ばらつきが 1% 以内の場合を○、1% を超える場合を×とした。

(1-3) 転写シートのクリープ試験

15 上記実施例 5 及び比較例 2 で得られたロールを 25°C で 24 時間放置した後、転写シートの転写層のクリープ試験を、動的粘弾性測定装置としてレオストレス RS 300 (HAAKE 社製) を用いて行った。その際、 $\phi = 20$ mm のパラレルプレートを用いて、測定厚さ 1 mm (転写層を積層し成形した)、測定温度 25°C にて、応力 50 Pa、120 秒間の条件で行った。

20 上記試験結果から、測定された時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) のプロットし、これに基づき $10^3 g \gamma$ と $10^3 g t$ の関係を示すグラフを得、このグラフより、各例の直線近似の式： $10^3 g \gamma = a + b \cdot 10^3 g t$ の b を求めた。

(2) 得られる光情報記録媒体の評価

光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板 (厚さ 1.1 mm) の凹凸面に設けられた銀合金の半透過反射層上に、転写シート面と反射層が接触するように配置

し、シリコーンゴム製のローラを用いて2 kgの荷重で光硬化性転写シートを押し、積層体を形成した（第2図の（3）に対応）。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、

5 シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、シリコーンゴム製のローラを用いて2 kgの荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量1000 mJ/cm²の条件でUV照射し、転写シートを硬化させた。

10 積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、アルミニウム反射層（70 nm）を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム（厚さ70 μm；商品名ピュアエースC110-70、帝人（株）製）を貼り付けた。

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

15 (2) 光情報記録媒体の評価

(2-1) 光線透過率（380～420 nmの波長領域）

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717に従い405 nmの波長領域の光線透過率を測定した。

(2-2) 信号読み取り

20 得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長405 nmのレーザを用いて測定し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波形と一致しているものを○、ほとんど一致しているもの△、ほとんど一致していないものを×とした。

得られた試験結果を表2に示す。

表 2

	実施例 5	比較例 2	比較例 3
しみ出し	○	×	△
厚み精度	○	×	△
b	0.50	0.59	—
光線透過率(405nm)	90%	88%	70%
信号読み取り	○	○	○

実施例 5 で得られた光硬化性転写シートは、b の値が小さく、のロールはしみ出しが無く、且つこれを用いて得られる光情報記録媒体のピット形状は良好なものであり、作業性、転写特性共に優れていた。さらに、光線透過率も高くレーザの透過に有利であり、光情報記録媒体として優れた性能を有していると言える。

一方、比較例 2 の本発明の粘着性付与剤を含まない転写層から得られた光情報記録媒体は、b の値が大きく、ピット形状は良好なものであるが、転写シートのロールにしみ出しがあり、その製造のための作業性は劣っていた。また、粘着性付与剤であっても本発明の S P 値未満のものを用いた転写層から得られた光情報記録媒体（比較例 3）は、ピット形状は良好なものであるが、ロールにしみ出しがあり、その製造のための作業性は充分に改善されず、また光線透過率も劣っていた。従って、本発明の光硬化性転写シートは、得られる光情報記録媒体の特性を劣化させることなく、その製造のための作業性を向上させたものであると言うことができる。

[実施例 6]

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

20 配合 I

2-エチルヘキシルメタクリレート

70 質量部

	メチルメタクリレート	20 質量部
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部
	ベンゾフェノン	5 質量部
	トルエン	30 質量部
5	酢酸エチル	30 質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI (2-イソシアナトエチルメタクリレート；昭和電工(株)製) 5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら 5

10 0°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

得られた反応性ポリマーは、Tgが0°Cであり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

配合 II

	反応性ポリマー溶液1	100 質量部
15	トリシクロデカンジアクリレート	30 質量部
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	1 質量部
	シリカ微粒子 (平均粒径 50 nm ; 商品名ケミスノーハイテクノロジーズ、 総研化学(株)製)	5 質量部

上記配合の混合物を均一に溶解、混練し、剥離シート(幅300mm、長さ1
20 000m、厚さ75μm；商品名No. 23、藤森工業(株)製)上に、全面塗布し、乾燥厚さ20±2μmの光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのフルエッジタイプのロール(直径0.5m)を得た。

[比較例4]

25 実施例6において、配合IIのシリカ微粒子を用いなかった以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[比較例5]

実施例 6 において、配合 II のシリカ微粒子として、商品名ケミスノーMP（総研化学（株）製）の代わりに、商品名ケミスノーMP（平均粒径 1 0 0 0 n m；総研化学（株）製）を 5 質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

5 (1) 光硬化性転写シートのロールの評価

(1-1) しみ出し

実施例、比較例で得られたロールを、常温で 1 0 0 0 時間放置した後、ロール側面の転写層のしみ出しを観察した。下記のよう評価した。

○：しみ出しが見られない。

10 △：しみ出しが若干見られる。

×：しみ出しが相当見られる。

(1-2) 転写シートのクリープ試験

上記実施例 6 及び比較例 4 で得られたロールを 2 5 °C で 2 4 時間放置した後、転写シートの転写層のクリープ試験を、動的粘弾性測定装置としてレオストレス 15 RS 3 0 0 (HAAKE 社製) を用いて行った。その際、 $\phi = 2 0 \text{ mm}$ のパラレルプレートを用いて、測定厚さ 1 mm (転写層を積層し成形した) 、測定温度 2 5 °C にて、応力 5 0 P a、1 2 0 秒間の条件で行った。

上記試験結果から、測定された時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) のプロットし、これに基づき $1 0 \log \gamma$ と $1 0 \log t$ の関係を示すグラフを得、このグラフより、各例の直線近似の式： $1 0 \log \gamma = a + b \cdot 1 0 \log t$ の b を求めた。

(2) 得られる光情報記録媒体の評価

光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板 (厚さ 1. 1 mm) の凹凸面に設けられたアルミニウム反射層 (7 0 n m) 上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、シリコーンゴム製のローラを用いて 2 k g の荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した (第 2 図の (3) に対応)。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、シリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1000 mJ/cm^2 の条件で UV 照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の半透過反射層を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム（厚さ $70 \mu\text{m}$ ；商品名ピュアエース C 110-70、帝人（株）製）を貼り付けた。

これにより 2 層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

（光情報記録媒体の評価）

（2-1）光線透過率（380～420 nm の波長領域）

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K 6717 に従い 380～420 nm の波長領域の光線透過率を測定した。70% 以上を○、70% 未満を×とした。

（2-2）信号読み取り

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長 405 nm のレーザを用いて測定し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波形と一致しているものを○、ほとんど一致していないものを×とした。

得られた試験結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例 6	比較例 4	比較例 5
しみ出し	○	×	○
b	0.49	0.59	—
光線透過率(380-420nm)	○	○	○
信号読み取り	○	○	×

実施例 6 で得られた光硬化性転写シートは、 b の値が小さく、のロールはしみ出しが無く、且つこれを用いて得られる光情報記録媒体のピット形状は良好なものであり、作業性、転写特性共に優れていた。一方、比較例 4 の、透明微粒子を用いないロールから得られた光情報記録媒体は、ピット形状は良好なものであるが、 b の値が大きく、ロールにしみ出しがあり、その製造のための作業性は劣っていた。また、平均粒径が本発明の範囲外の透明微粒子を用いたロールは浸みだしが無かつたが、これを用いて得られる光情報記録媒体のピット形状は良好とはいえないものであった。従って、本発明の光硬化性転写シートは、得られる光情報記録媒体の特性を劣化させることなく、その製造のための作業性を向上させたものであると言うことができる。

[実施例 7]

<光硬化性転写シートの作製>

15 (反応性ポリマーの作製)

配合 I

2-エチルヘキシルメタクリレート	70 質量部
メチルメタクリレート	20 質量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部
20 ベンゾフェノン	5 質量部
トルエン	30 質量部
酢酸エチル	30 質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MO I (2-イソシアナトエチルメタクリレート；昭和電工(株) 製) 5 質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら 5 0°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液 1 を得た。

得られた反応性ポリマーは、 T_g が 0°C であり、側鎖にメタクリロイル基を 5 モル% 有していた。

配合 II

反応性ポリマー溶液 1	100 質量部
5 ヘキサンジオールジアクリレート	30 質量部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	1 質量部

上記配合の混合物を均一に溶解し、剥離シート（幅 300 mm 、長さ 1000 m 、厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ ；商品名 No. 23、藤森工業（株）製）上に、全面塗布し、乾燥厚さ $20 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ の光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのロール（直径 0.5 m ）を得た。

[比較例 6]

実施例 7において、配合 II のヘキサンジオールジアクリレートを用いなかつた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

15 [比較例 7]

実施例 7において、配合 II のヘキサンジオールジアクリレートを 60 質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

(1) 光硬化性転写シートの評価

(1-1) 転写シートの貯蔵弾性率の測定

20 上記実施例 7、比較例 6 及び 7 で得られた転写シートの転写層の貯蔵弾性率を、粘弾性測定装置としてレオストレス RS 300 (HAAKE 社製) を用いて測定した。その際、 $\phi = 20\text{ mm}$ のパラレルプレートを用いて、測定厚さ 1 mm （転写層を押圧により薄くした）、測定温度 25°C にて、周波数 0.01 Hz 、 1 Hz 、 100 Hz において測定した。

25 (1-2) 厚み精度

得られた光硬化性転写シートの厚さを 1 m^2 当たり $10\text{ }\mu\text{m}$ 所測定し、厚さのばらつきの程度を測定した。ばらつきが 5% 以内の場合を○、5% を超える場合を×

とした。

(2) 得られる光情報記録媒体の評価

各例の光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板（厚さ 1. 1 mm）の凹凸面に設けられたアルミニウム反射層（70 nm）上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、表面温度が 25 °C のシリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した（第 2 図の（3）に対応）。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、表面温度が 25 °C のシリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1000 mJ / cm² の条件で UV 照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の半透過反射層を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム（厚さ 70 μm；商品名ピュアエース C 110-70、帝人（株）製）を貼り付けた。

これにより 2 層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

（2-1）得られた光情報記録媒体の光線透過率（380～420 nm の波長領域）

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717 に従い 380～420 nm の波長領域の光線透過率を測定した。70% 以上を○、70% 未満を×とした。

（2-2）得られた光情報記録媒体の転写性（信号読み取り）

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長 405 nm のレーザを用いて測定

し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較して、転写性を評価した。スタンパの波形と一致しているものを○、ほとんど一致していないものを×とした。

得られた試験結果を表4に示す。

5

表4

	実施例7	比較例6	比較例7
貯蔵弾性率(0.01Hz)	1×10^4	1×10^5	3×10^3
貯蔵弾性率(1Hz)	5×10^4	5×10^5	1×10^4
貯蔵弾性率(100Hz)	4×10^6	1×10^8	1×10^6
厚さ精度	○	○	×
光線透過率(380-420nm)	○	○	○
転写性	○	×	○

実施例7で得られた光硬化性転写シートは厚さ精度が良好で作業性に優れ、且つこれを用いて得られる光情報記録媒体のピット形状は良好なもので、常温での転写性にも優れていることが分かる。一方、比較例6の、希釈剤を用いない貯蔵弾性率が本発明の範囲より高い光硬化性転写シートから作製された光情報記録媒体は、厚さ精度は良好なものであるが、転写性は劣っていた。また、貯蔵弾性率が本発明の範囲より低い転写シートから作製された光情報記録媒体は、転写性は良好であるが、厚さ精度は劣っていた。

15 [実施例8～16]

＜光硬化性転写シートの作製＞

(反応性ポリマーの作製)

配合I

2-エチルヘキシルメタクリレート

70質量部

20 メチルメタクリレート

20質量部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部
ベンゾフェノン	5 質量部
トルエン	30 質量部
酢酸エチル	30 質量部

5 上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MO I (2-イソシアナトエチルメタクリレート；昭和電工(株) 製) 5 質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら 5 0°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液 1 を得た。

10 得られた反応性ポリマーは、Tg が 0°Cであり、側鎖にメタクリロイル基を 5 モル% 有していた。

配合 II

反応性ポリマー溶液 1 (固体分 63.6 質量%)	100 質量部
アクリル樹脂 (ポリメチルメタクリレート；	10 質量部

15 Tg : 65°C、数平均分子量 : 230,000

ダイヤナールBR-90、三菱レイヨン(株) 製)

ヘキサンジオールジアクリレート 40 質量部

置換基有するフェノール化合物 (表 1 に示す) 0.05 質量部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1 質量部

20 (イルガキュア 184、チバガイギー(株) 製)

上記配合の混合物を均一に溶解し、剥離シート (幅 300 mm、長さ 1000 m、厚さ 75 μm；商品名 No. 23、藤森工業(株) 製) 上に、全面塗布し、乾燥厚さ 20 ± 2 μm の光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのロール

25 (直径 0.5 m) を得た。

[比較例 8]

実施例 8において、配合 II の置換基有するフェノール化合物を用いなかつた以

外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

＜得られる光情報記録媒体の評価＞

各例の光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板（厚さ1.1mm）の凹凸面に設けられたAg合金（APC）の半透明反射層（70nm）上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、表面温度が25°Cのシリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した（台2図の（3）に対応）。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、表面温度が25°Cのシリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量1000mJ/cm²の条件でUV照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、アルミニウムの反射層（70nm）を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム（厚さ70μm；商品名ピュアエースC110-70、帝人（株）製）を貼り付けた。

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

＜光情報記録媒体の評価＞

（1）得られた光情報記録媒体の光線透過率（380～420nmの波長領域）光硬化性転写シート（上記と同様に硬化させた後）を、JIS-R3257に従い380～420nmの波長領域の光線透過率を測定した。90%以上を○、90%未満を×とした。

（2）得られた光情報記録媒体の反射率の変化量）

得られた光情報記録媒体のA g Xの反射率を基板側から測定し、次いでこの媒体を温度80℃、湿度85%の恒温槽に24時間放置したのち反射率を測定した。最初の反射率から促進試験後の反射率を差し引いた値を表5に示した。尚、最初の反射率はいずれも43%であった。

5 得られた試験結果を表5に示す。

表5

	フェノール化合物	反射率の変化量 (%)	光線透過率
実施例8	4-メトキシフェノール	3	○
実施例9	アデカスタブAO-20	3	○
実施例10	アデカスタブAO-30	3	○
実施例11	アデカスタブAO-40	3	○
実施例12	アデカスタブAO-50	3	○
実施例13	アデカスタブAO-60	3	○
実施例14	アデカスタブAO-70	3	○
実施例15	アデカスタブAO-80	3	○
実施例16	アデカスタブAO-330	3	○
比較例8	無し	7	○

表中のアデカスタブは旭電化工業（株）の商品名。

実施例8～16で得られた光情報記録媒体は、高温高湿下に長時間曝されても
10 反射率の低下は少なかつたが、置換基を有するフェノール化合物を含まない比較
例8の光情報記録媒体では反射率の低下が大きかった。

[実施例17]

<光硬化性転写シートの作製>

15 (反応性ポリマーの作製)

配合 I

	2-エチルヘキシルメタクリレート	70 質量部
	メチルメタクリレート	20 質量部
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部
5	ベンゾフェノン	5 質量部
	トルエン	30 質量部
	酢酸エチル	30 質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MO I (2-イソシアナトエチルメタクリレート；昭和電工(株) 製) 5 質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら 5 0°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液 1 を得た。得られた反応性ポリマーは、T_g が 0°Cであり、側鎖にメタクリロイル基を 5 モル%有していた。

配合 II

	反応性ポリマー溶液 1 (固形分 63.6 質量%)	100 質量部
	アクリル樹脂 (T _g : 65°C、数平均分子量 : 230,000 ;	10 質量部
	ダイヤナールBR-90、三菱レイヨン(株) 製)	
	ネオペンチルグリコールジアクリレート	40 質量部
20	(共栄社(株) 製、ライトアクリレートNP-A)	
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	1 質量部
	(イルガキュア 184、チバガイギー(株) 製)	

上記配合の混合物を均一に溶解し、剥離シート (幅 300 mm、長さ 1000 m、厚さ 75 μm ; 商品名 No. 23、藤森工業(株) 製) 上に、全面塗布し、乾燥厚さ 20 ± 2 μm の光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのロール (直径 0.5 m) を得た。

[実施例 18]

実施例 17において、配合 II のネオペンチルグリコールジアクリレートの代わりにジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD R-684）を用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[比較例 9～12]

実施例 17において、配合 II のネオペンチルグリコールジアクリレートの代わりに表 1 に示す化合物を用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

10 <得られる光情報記録媒体の評価>

各例の光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板（厚さ 1.1 mm）の凹凸面に設けられた Ag 合金（APC）の半透明反射層（70 nm）上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、表面温度が 25 °C のシリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した（第 2 図の（3）に対応）。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、表面温度が 25 °C のシリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1000 mJ / cm² の条件で UV 照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、Ag 合金の反射層（70 nm）を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム（厚さ 70 μm；商

品名ピュアエースC 110-70、帝人（株）製）を貼り付けた。

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

＜光情報記録媒体の評価＞

（1）得られた光情報記録媒体の光線透過率（380～420nmの波長領域）

5 光硬化性転写シート（上記と同様に硬化させた後）を、JIS-R 3257に従い380～420nmの波長領域の光線透過率を測定した。90%以上を○、90%未満を×とした。

（2）得られた光情報記録媒体の硬化層の水接触角

光硬化性転写シート（スタンパを用いる前に上記と同じ条件で硬化させた後）10 の硬化層の水接触角を、JIS-R 3257に従い測定した。その際、測定機器として、協和界面科学（株）製の接触角計CA-Xを用いた。

（3）得られた光情報記録媒体の反射率の変化量

得られた光情報記録媒体のAgXの反射率を基板側から測定し、次いでこの媒体を温度80°C、湿度85%の恒温槽に24時間放置したのち同様に反射率を測定した。最初の反射率から促進試験後の反射率を差し引いた値を表1に示した。

尚、最初の反射率はいずれも43%であった。

反射率の変化量が3%以内を○、3%を超えるものを×と判定した。

得られた試験結果を表6に示す。

表6

	反応性希釈剤	接触角	反射率の変化量(%) (判定)	光線透過率
実施例17	NPGDA	61°	1.9 (○)	○
実施例18	R684	65°	2.2 (○)	○
比較例9	A-400	47°	12.5 (×)	○
比較例10	A-TMPT	57°	6.7 (×)	○
比較例11	KS-HDDA	59°	5.0 (×)	○
比較例12	R-712	58°	6.3 (×)	○

20 表中、A-400：ポリエチレングリコールジアクリレート

((P E G 4 0 0) ジアクリレート)

A-TMPT : トリメチロールプロパントリアクリレート

KS-HDDA : 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

R-712 : (商品名 : KAYARAD R-712, 日本化薬(株) 製)

5 実施例17及び18で得られた水接触角の高い光情報記録媒体は、高温高湿下に長時間曝されても反射率の低下は少なかつたが、水接触角の低い比較例9~12の光情報記録媒体は反射率の低下が大きかった。従って、本発明の光情報記録媒体は耐久性に優れたものである。

10 [実施例19~21及び比較例13~16]

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合 I

2-エチルヘキシルメタクリレート	70 質量部
------------------	--------

15 メチルメタクリレート	20 質量部
---------------	--------

2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10 質量部
-------------------	--------

ベンゾフェノン	5 質量部
---------	-------

トルエン	30 質量部
------	--------

酢酸エチル	30 質量部
-------	--------

20 上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60°Cに加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MO I (2-イソシアナートエチルメタクリレート; 昭和電工(株) 製) 5 質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら50°Cで反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

25 得られた反応性ポリマーは、Tgが0°Cであり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

配合 II

反応性ポリマー溶液 1 (固形分 63.6 質量%) 100 質量部
 アクリル樹脂 10 質量部
 (T_g : 65 °C、数平均分子量 : 230,000; ダイヤナールBR-90、三菱レイヨン(株) 製)

5 反応性希釈剤 (ヘキサンジオールジアクリレート) 40 質量部
 リン酸メタクリレート 表 7 の各質量部
 (エチレンオキシド変性リン酸ジメタアクリレート、日本化薬(株) 製)

光重合開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) 1 質量部
 (イルガキュア 184、チバガイギー(株) 製)

10 上記配合の混合物を均一に溶解し、剥離シート (幅 300 mm、長さ 1000 m、厚さ 75 μm; 商品名 No. 23、藤森工業(株) 製) 上に、全面塗布し、乾燥厚さ 20 ± 2 μm の光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのロール (直径 0.5 m) を得た。

15 <得られる光情報記録媒体の評価>

各例の光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板 (厚さ 1.1 mm) の凹凸面に設けられた Ag 合金 (APC) の半透明反射層 (70 nm) 上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、表面温度が 25 °C のシリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した (第 2 図の (3) に対応)。

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、表面温度が 25 °C のシリコーンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 3000 mJ/cm^2 の条件でUV照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、アルミニウムの反射層 (70 nm) 5 を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム (厚さ $70 \mu\text{m}$; 商品名ピュアエースC110-70、帝人(株)製) を貼り付けた。

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

<光情報記録媒体の評価>

(1) スタンパ剥離性

10 上記UV照射の後に積層体からスタンパを剥離除去する際に、その剥離除去が良好に行われたかどうかを、目視によって観察して評価した。積層体に転写シートが完全に残った場合を○(マル)と評価し、積層体に転写シートが完全には残らずに端部に捲れや泣き別れが発生した場合を×(バツ)と評価した。

(2) 得られた光情報記録媒体の反射率の変化量

15 得られた光情報記録媒体のAg合金(APC)の反射率を基板側から測定し、次いでこの媒体を温度 80°C 、湿度 85% の恒温槽に240時間放置した後に、 405 nm のレーザ光での反射率を測定した。最初の反射率から促進試験後の反射率を差し引いた値を表7に示した。尚、最初の反射率はいずれも 43% であった。

20 得られた試験結果を表7に示す。

表 7

	リン酸メタクリレート (添加質量部)	反射率の変化量 (%)	スタンパ剥離性
比較例 1 3	—	3	×
比較例 1 4	0. 001	3	×
実施例 1 9	0. 003	3	○
実施例 2 0	0. 01	3	○
実施例 2 1	0. 03	3	○
比較例 1 5	0. 05	5	○
比較例 1 6	0. 1	10	×

実施例 1 9～2 1 で得られた光情報記録媒体は、製造時には良好なスタンパ剥離性を示し、且つ高温高湿下に長時間曝されても反射率の低下は少なく十分な耐久性を有するものであった。しかし、比較例 1 3 及び 1 4 の光情報記録媒体は、上記条件下の反射率の低下は少ないものの、製造時におけるスタンパからの剥離性は良好とは言えなかった。また、比較例 1 5 及び 1 6 の光情報記録媒体は、反射率の低下が大きく耐久性が十分なものとは言えなかった。

10 6. 産業上の利用可能性

本発明の光硬化性転写シートは、DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、製造時に使用される長尺状シートのロール形態にしても、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動もないものであり、特に作業性に優れた光硬化性転写シートということができる。即ち、常温転写に有利な光重合性官能基を有する反応性ポリマーの光硬化性転写層を、特に、前記光硬化性転写シート①～⑤に規定した特定の層（例えば、特定のクリープ特性、特定の粘着性付与剤又は特定の微粒子含有等）とすることにより、製造作業中、貯蔵中の光硬化性転写層からの成分のしみ出しを抑えることができ、さらに転写性向上に伴う悪影響として現れやすい、貯蔵中等におけるシート厚の変動も抑えることができる。

また、光硬化性転写シート⑥～⑧を用いて得られる本発明の光情報記録媒体は、銀又は銀合金の反射層に接する層を、前記の特定の硬化層とすることにより、この層の反射率の低下（特に、銀反射層と硬化層との界面に発生する乱反射の発生のためと推測される）或いは反射層の腐食を、長期に亘り防止することができる。

5 このため光ディスクを長期に使用しても、反射率の低下がほとんど見られないの
で、ディスクを良好に再生することが可能である。特に光硬化性転写シート⑥を
用いた場合は、この層の黄変等の膜劣化の防止により、特に光硬化性転写シート
⑦を用いた場合は、表面の水接触角が60度以上の極めて疎水性の光硬化性組成
物の硬化層であり、このような層は高温高湿の条件下でも水分の侵入を抑制する
10 ことから、上記効果が得られ、また光硬化性転写シート⑧を用いた場合は、銀合
金等からなる薄膜と十分に接着しており、製造途中で剥離することも抑制されて
いるために、上記効果に加えて、光情報記録媒体の製造が容易となり、生産性に
も優れ、さらに製造後においても、硬化層が銀合金等からなる薄膜への優れた接
着力を維持しているために、銀合金等からなる薄膜の腐食等によると考えられる
15 反射率の低下も見られない。特に、光硬化性転写シート⑧の光硬化性樹脂組成物
は、スタンパ材料であるNiと比較して、銀合金等との接着性が向上しているた
めに、製造工程でのスタンパ剥離時に、硬化層がスタンパ側へと残ることなく、
銀合金等の側へと選択的に転写することができる。このために、光情報記録媒体
を多層にわたって積層して製造する場合において、特に有利に使用することがで
20 きる。

また本発明では、光反応性ポリマーを使用しているため、硬化層の反射層に対
する接着性に優れ、また硬化層の被膜強度も大きいので、反射層の保護機能が高
い。

請求の範囲

1. 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

5 光硬化性転写層が、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力 50 Pa、120 秒間の条件で、時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

(但し、a が実数を表し、b が 0.10 ~ 0.53 の範囲にある) を満足することを特徴とする光硬化性転写シート。

10

2. 反応性ポリマーのガラス転移温度が 20°C 以下である請求項 1 に記載の光硬化性転写シート。

15 3. 反応性ポリマーの数平均分子量が 10000 ~ 300000 である請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性転写シート。

4. 反応性ポリマーの重量平均分子量が 10000 ~ 300000 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

20 5. 反応性ポリマーが、光重合性官能基を 1 ~ 50 モル% 含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

6. 光重合性官能基が、(メタ) アクリロイル基である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

25

7. 反応性ポリマーが、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーであり、且つ光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基

と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物を含んでいる請求項 1～6 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

8. 活性水素を有する官能基がヒドロキシル基である請求項 7 に記載の光硬
5 化性転写シート。

9. 活性水素を有する官能基と反応性を有する基がイソシアネート基である
請求項 7 又は 8 に記載の光硬化性転写シート。

10 10. 光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ (S P 値) が 8.50 以上の
粘着性付与剤を含んでいる請求項 1～9 のいずれかに光硬化性転写シート。

11. 光硬化性組成物が、平均粒径が 300 nm 以下の透明微粒子を含む請求項
1～10 のいずれかに記載の光硬化性転写シート

15 12. 光硬化性転写層における、周波数 1 Hz、0.01 Hz 及び 100 Hz における貯蔵弾性率が、25°Cにおいて、それぞれ $1 \times 10^3 \sim 9 \times 10^4$ Pa、 5×10^3 Pa 以上、及び 1×10^7 Pa 以下である請求項 1～12 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

20 13. 光硬化性組成物が、置換基を有するフェノール化合物を 0.01～0.3 質量% 含有する請求項 1～12 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

25 14. 光硬化性組成物の硬化層表面の水接触角が 60 度以上である請求項 1～
13 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

15. 光硬化性組成物が、リン酸 (メタ) アクリレート及び/又はその誘導体を

10 ~ 220 ppm 含有する請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

16. 活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート。

10 17. 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ (S P 値) が 8.50 以上の粘着性付与剤を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート。

15 18. 光重合性官能基を有する反応性ポリマー及び平均粒径が 300 nm 以下の透明微粒子を含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート。

19. 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなり、且つ周波数 1 Hz, 0.01 Hz 及び 100 Hz における貯蔵弾性率が、25 °C において、それぞれ $1 \times 10^3 \sim 9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、及び $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下である光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート。

20. 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、且つ置換基を有するフェノール化合物を 0.01 ~ 0.3 質量 % 含有する光硬化性組成物を含む光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート。

21. 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性転写層を有し、その光硬化性転写層の硬化後における表面の水接触角が60度以上であることを特徴とする光硬化性転写シート。

5 22. 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を10～220 ppm含有する光硬化性組成物を含む光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート。

23. 光硬化性転写層の一方又は両方の表面に、剥離シートが設けられている
10 請求項1～22のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

24. 光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一である請求項23に記載の光硬化性転写シート。

15 25. 下記の工程（2）～（4）：

（2）請求項23又は24に記載の光硬化性転写シートの一方の剥離シートを除去する工程；

（3）表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

（4）該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、
を含むことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

25

26. 前記工程（2）の前に、

（1）光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程；又は

(1) 光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程；
を行う請求項 25 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

5 27. 前記工程 (4) を行った後、さらに

(5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有するスタンパの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

10 (6) 該スタンパを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンパを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程；

を含む請求項 25 又は 26 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

15 28. 前記 (5) ~ (6) の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程；
を含む請求項 29 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

29. 請求項 25 ~ 28 のいずれかに記載の製造方法により得られる光情報記
20 録媒体。

30. 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光硬化性組成物の硬化層、及び該凹凸表面の凹凸に沿って設けられている銀又は銀合金の反射層を含む光情報記録媒体であって、

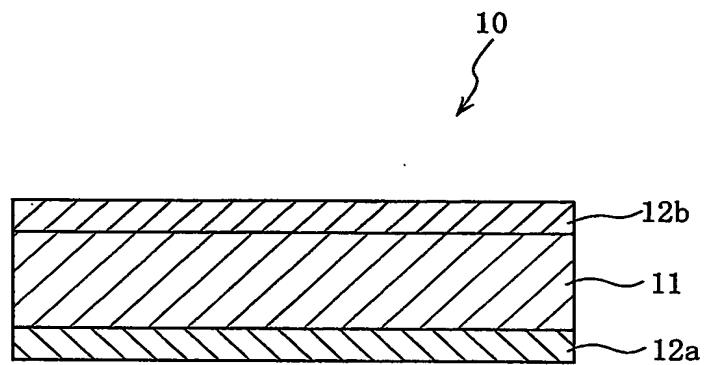
25 光硬化性組成物が、請求項 1 ~ 22 のいずれかに記載された組成物であることを特徴とする光情報記録媒体。

3 1. 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光情報記録基板、該凹凸表面の凹凸に沿って設けられている銀、銀合金又は銀化合物からなる反射層、及び該反射層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性樹脂組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

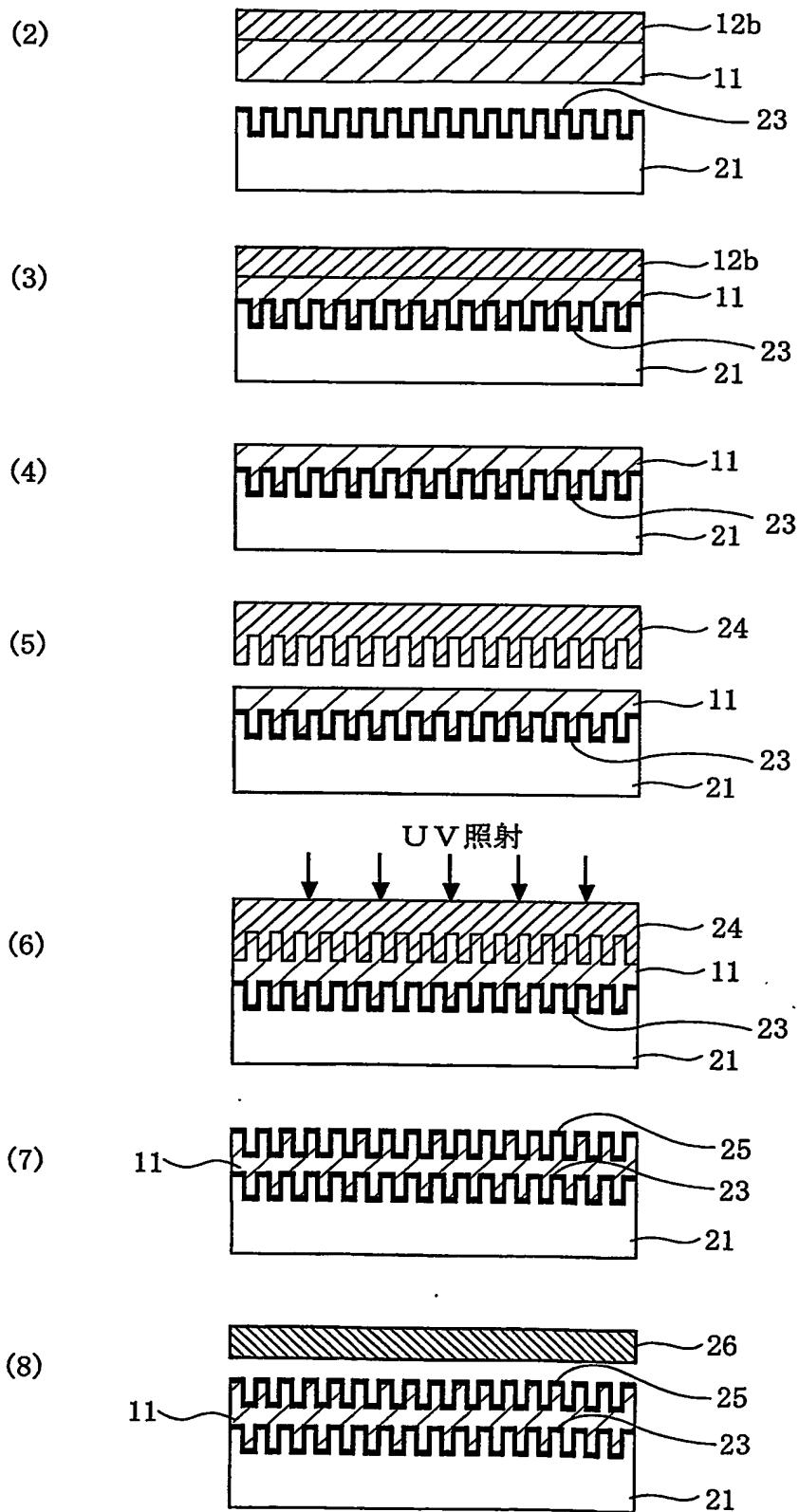
5 光硬化性組成物が、請求項 1～2 2 のいずれかに記載された組成物であることを特徴とする光情報記録媒体。

1/8

第1図

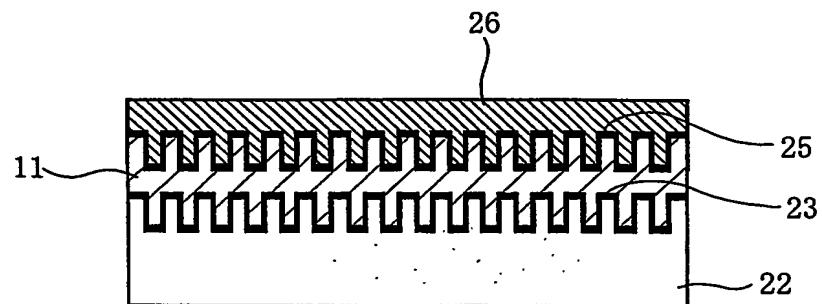


第2図

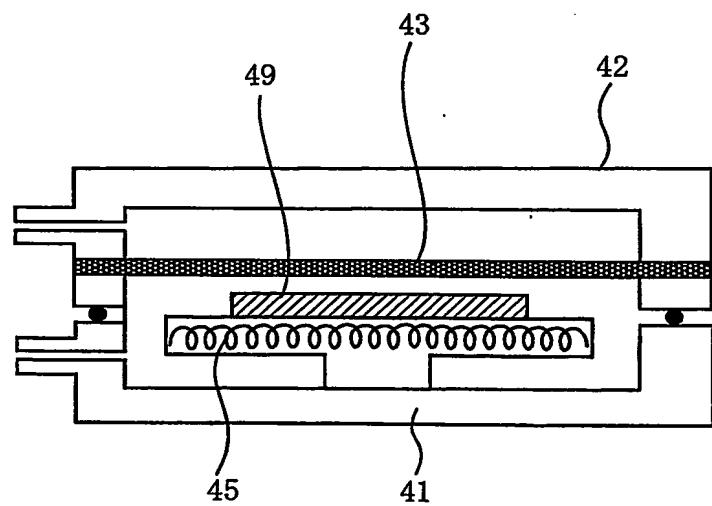


3/8

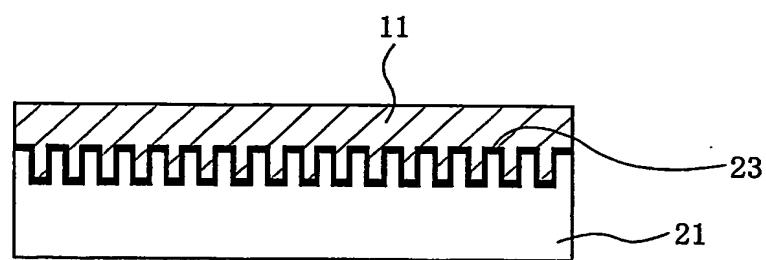
第3図



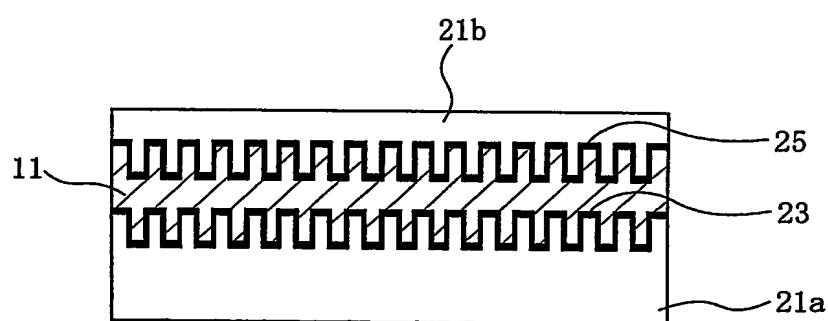
第4図



第5図

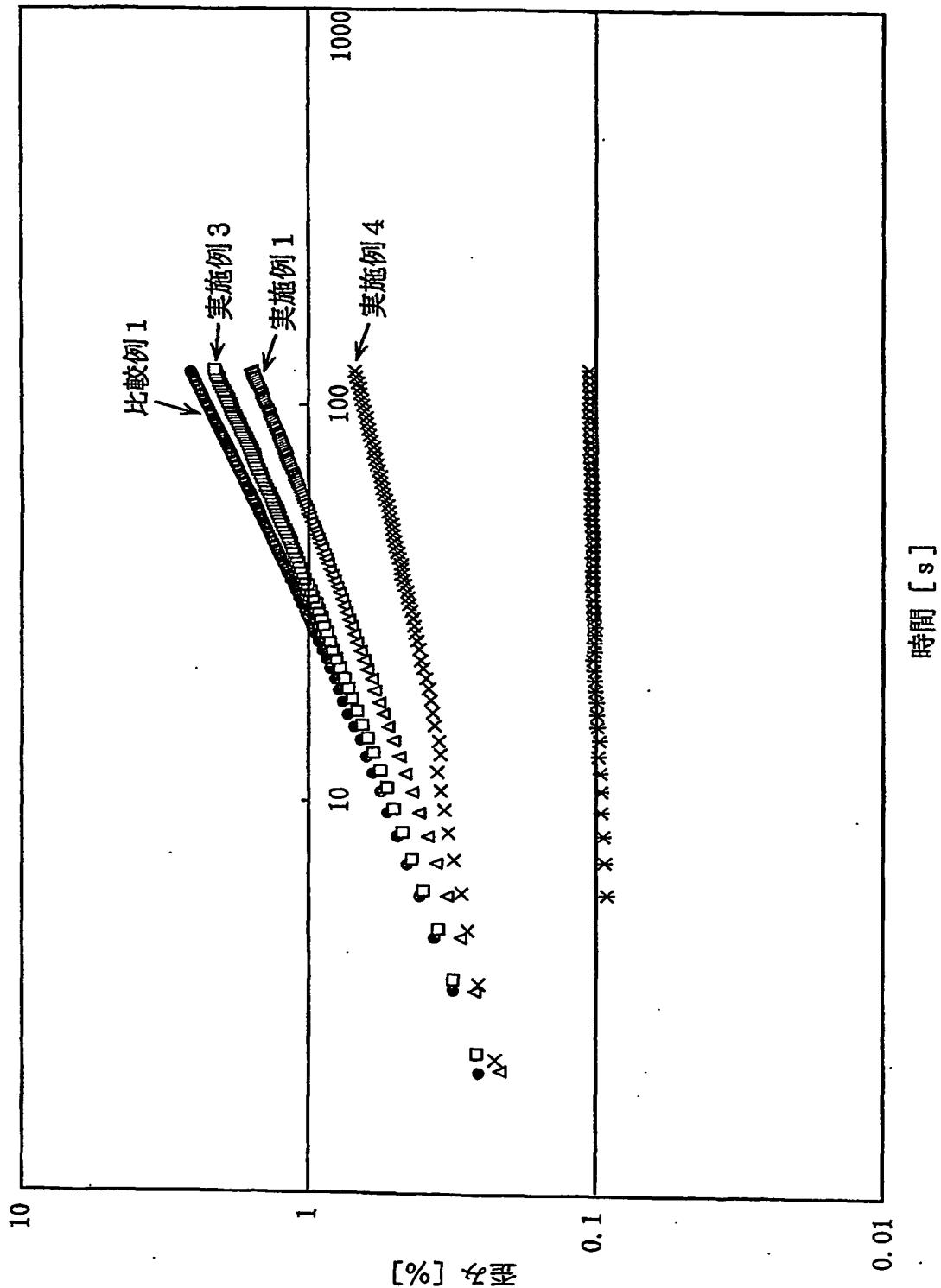


第6図



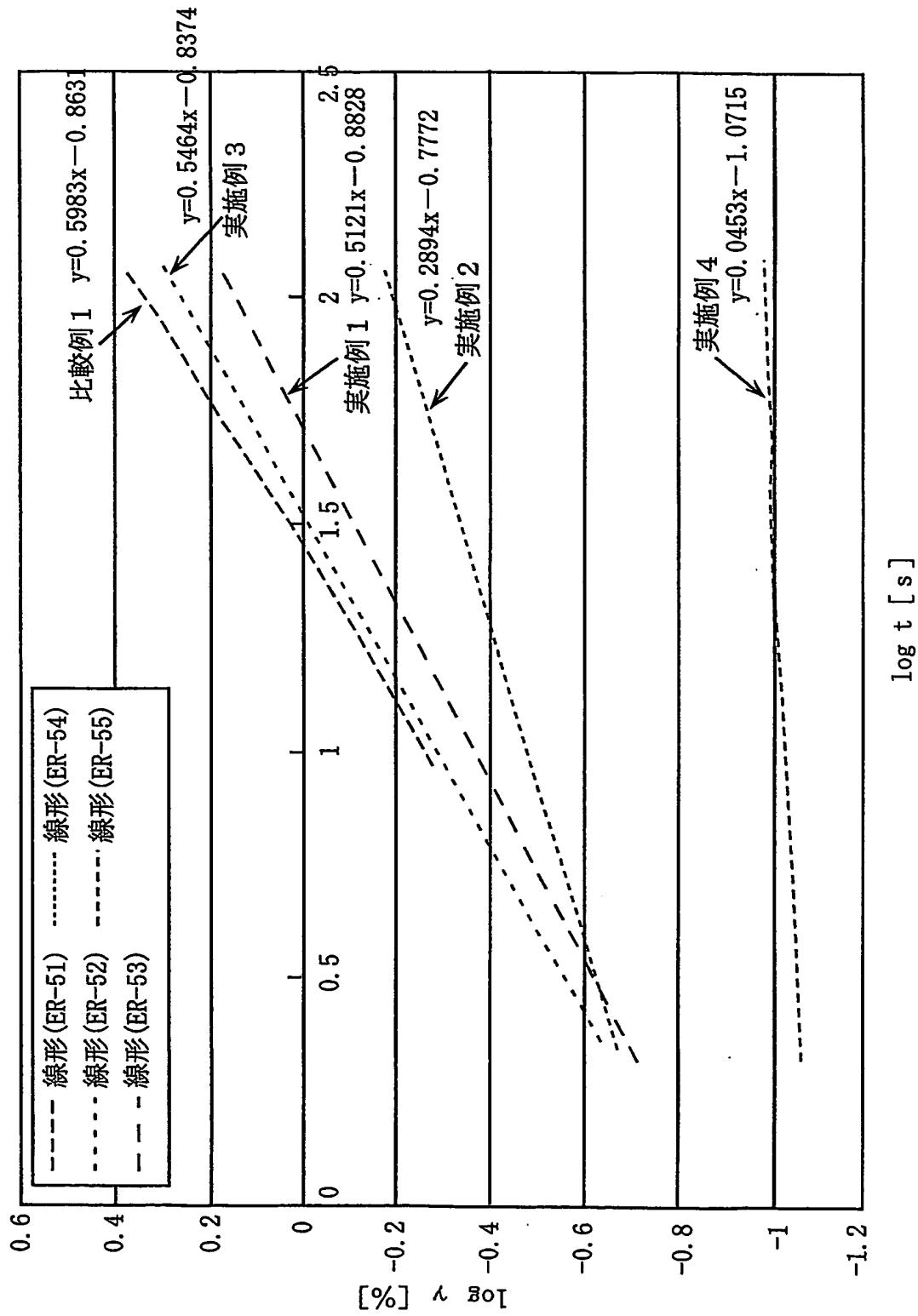
第7図

クリーナ



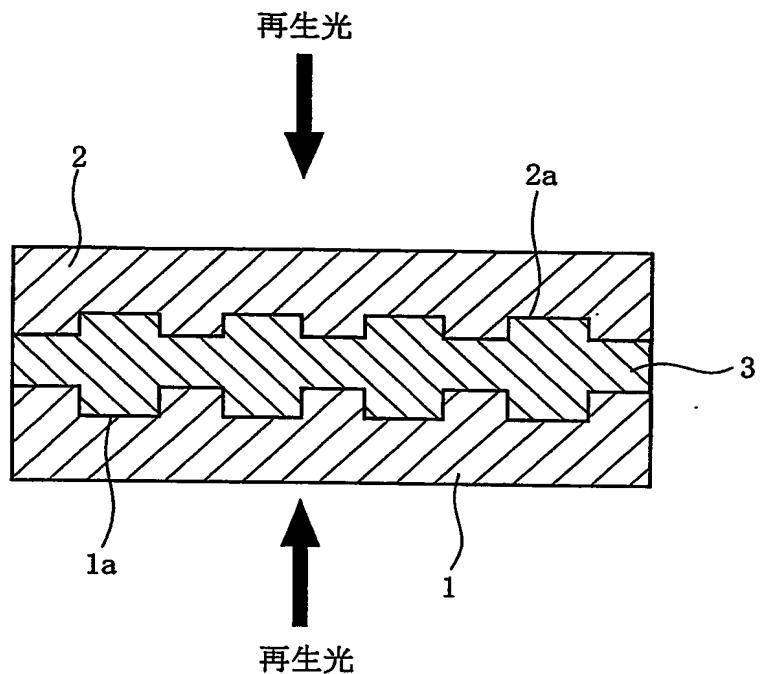
第8図

クリープ

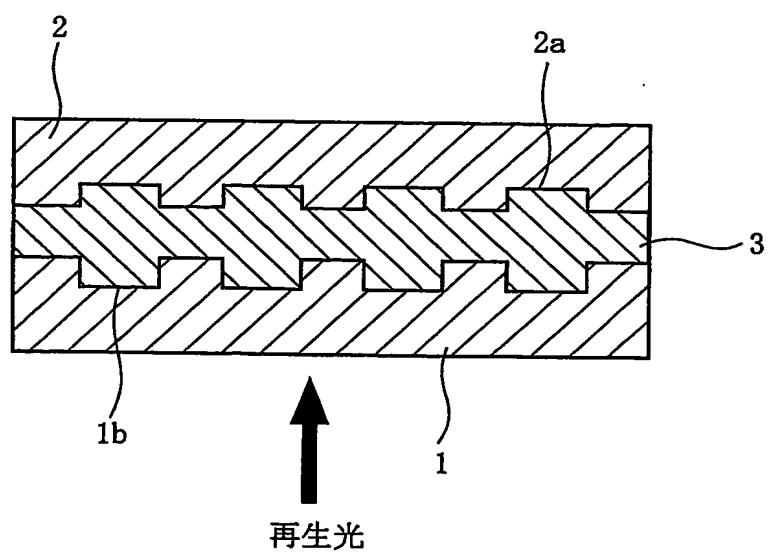


7/8

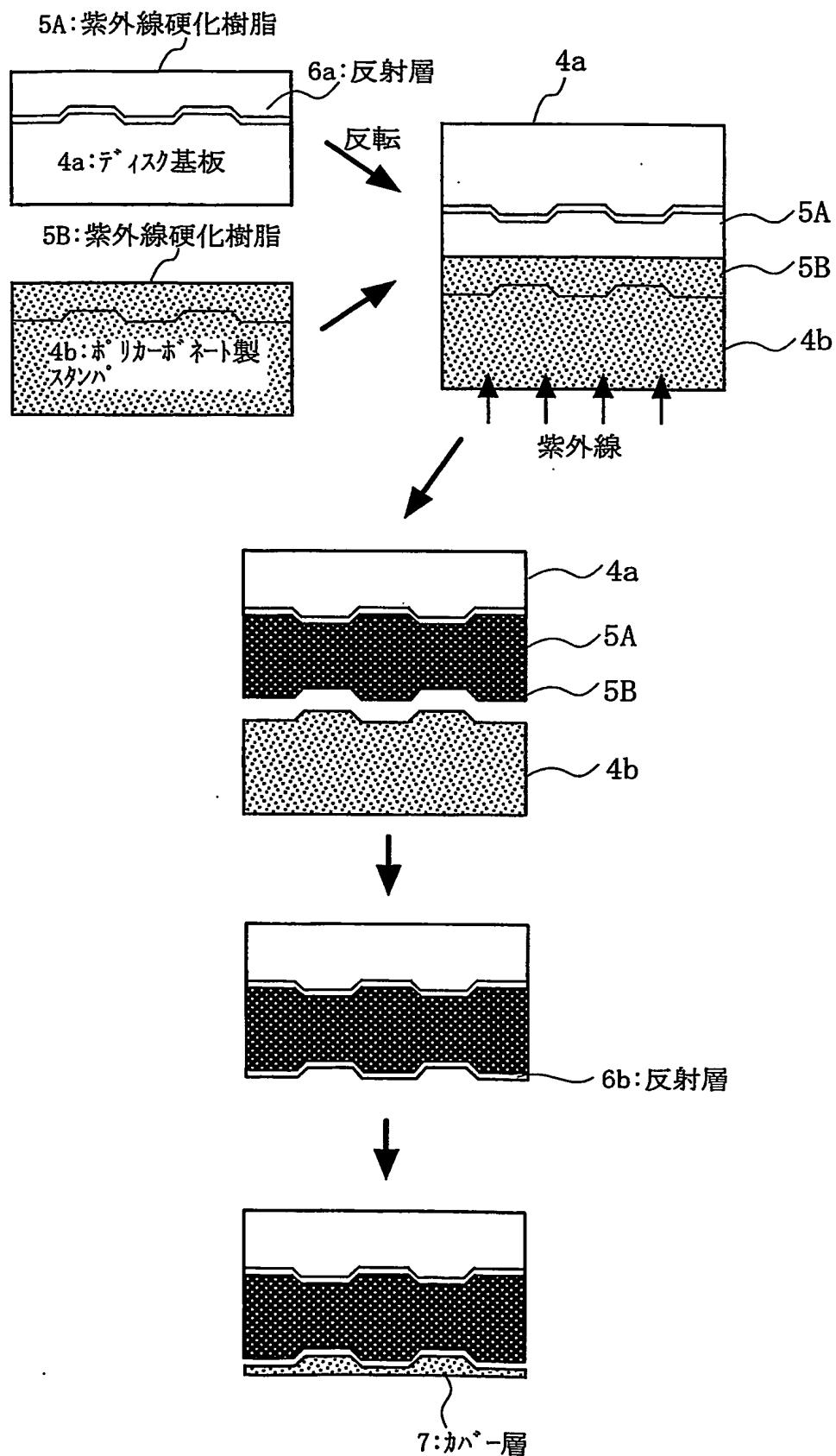
第9図



第10図



第11図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08L101/02, G11B7/26, G11B7/24, B32B27/30//C08L101:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08L101/02, G11B7/26, G11B7/24, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/032305 A1 (Bridgestone Corp.), 17 April, 2003 (17.04.03), Claims; page 19, lines 8 to 10, page 21, line 27 to page 22, line 3 & JP 2003-115130 A & EP 1437726 A1 & AU 2002335171 A1	1-31
Y	JP 2003-263802 A (Lintec Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; page 3, Par. Nos. [0024] to [0025]; page 5, Par. Nos. [0042] to [0044]; page 8, Par. No. [0082] to page 9, Par. No. [0092] (Family: none)	1-31

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2004 (19.11.04)Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-123332 A (Lintec Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims; page 5, Par. Nos. [0041] to [0043]; page 6, Par. Nos. [0049] to [0057] & EP 1302941 A2 page 5, Par. Nos. [0042] to [0043], pages 5 to 6, Par. Nos. [0050] to [0058] & CN 1412755 A & KR 2003030875 A & US 2003/0068513 A1	1-31
Y	JP 2003-082043 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; pages 16 to 17; Par. No. [0141] & US 2003/0129385 A1 page 17, Par. No. [0222]	1-31
Y	JP 2002-256228 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; pages 4 to 5; Par. No. [0017] (Family: none)	1-31
A	JP 2003-272260 A (Lintec Corp.), 26 September, 2003 (26.09.03), Claims (Family: none)	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015091

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of independent claims 1, 16 to 22 is only "the optical transfer sheet". This technical feature was obviously a publicly known one when this international application was filed. In terms of this point, the inventions of the claims cannot be considered to involve any technical feature making a contribution over the prior art. Other feature than the above technical feature which is the optical transfer sheet defined in the claims cannot be the ones that were recognized by those skilled in the art as having a close relation when the application was filed. There is no technical relationship between the inventions involving (Continued to extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015091

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

a common special technical feature prescribed in PCT Rule 13.2. Consequently, the inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08J5/18 C08L101/02 G11B7/26 G11B7/24 B32B27/30
 // C08L101:02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08J5/18 C08L101/02 G11B7/26 G11B7/24 B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2003/032305 A1 (株式会社ブリヂストン) 2003.04.17, 特許請求の範囲, 第19頁第8-10行, 第21頁第27行-第22頁第3行 & JP 2003-115130 A & EP 1437726 A1 & AU 2002335171 A1	1-31
Y	JP 2003-263802 A (リンテック株式会社) 2003.09.19, 特許請求の範囲, 第3頁【0024】-【0025】，第5頁【0042】-【0044】，第8頁【0082】-第9頁【0092】 (ファミリーなし)	1-31

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.11.2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2003-123332 A (リンテック株式会社) 2003. 04. 25, 特許請求の範囲, 第5頁【0041】-【0043】 , 第6頁【0049】-【0057】 & EP 1302941 A2, 第5頁【0042】-【0043】 , 第5-6頁【0050】-【0058】 & CN 1412755 A&KR 2003030875 A&US 2003/0068513 A1	1-31
Y	JP 2003-082043 A (大日本印刷株式会社) 2003. 03. 19, 特許請求の範囲, 第16-17頁【0141】 & US 2003/0129385 A1, 第17頁【0222】	1-31
Y	JP 2002-256228 A (日本化薬株式会社) 2002. 09. 11, 特許請求の範囲, 第4-5頁【0017】 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2003-272260 A (リンテック株式会社) 2003. 09. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-31

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1、16～22の各独立請求項に係る発明の間の共通事項は、「光転写シート」であることのみであるが、この構成は明らかに本出願時に公知の技術的事項であるから、この点を各請求項に係る発明が先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。また、前記各請求項に記載された光転写シートであること以外の構成が、本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項であるとも認められない。よって、上記各発明群は、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にないので、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは言えない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。